

Kalliomaalauksia peittävien silikasilausten uraanisarja-ajoittaminen

*Tapausesimerkkeinä Suomussalmen Värrikallio
ja Puumalan Syrjäsalmi*



Uine Kailamäki
Helsingin yliopisto
Filosofian, historian, kulttuurin
ja taiteiden tutkimuksen laitos
Arkeologian oppiaine
Pro gradu-tutkielma



Tiedekunta – Fakultet – Faculty Humanistinen tiedekunta		Koulutusohjelma – Utbildningsprogram – Degree Programme Filosofian maisteri	
Tekijä – Författare – Author Uine Kailamäki			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Kalliomaalauksia peittävien silikasilausten uraanisarja-ajoittaminen: Tapausesimerkkeinä Suomussalmen Väräkallio ja Puumalan Syrjäsalmi			
Oppiaine/Opintosuunta – Läroämne/Studieinriktning – Subject/Study track Arkeologia			
Työn laji – Arbetets art – Level Pro gradu-tutkielma		Aika – Datum – Month and year 10.02.2020	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 101
Tiivistelmä – Referat – Abstract			
<p>Tutkielmassa perehdytään esihistoriallista kalliotaidetta suojaavien silikasilausten uraanisarja-ajoittamiseen. Esihistoriallista taidetta on ajoitettu uraanisarjamenetelmillä aikaisemmin kalsiittisaostumista, mutta opaaliset silikasilaukset ovat Suomen olosuhteissa paljon niitä yleisempi epäorgaaninen kivisilaustyyppi.</p> <p>Uraanisarjat ovat luonnossa esiintyviä radioaktiivisia hajoamissarjoja, joiden jäsenten erilaisen geokemiallisen käyttäytymisen ja eripituisten puoliintumisaikojen vuoksi niitä voidaan käyttää monipuolisesti erilaisten geologisten ja arkeologisten ilmiöiden ajoittamiseen.</p> <p>Kalliomaalauksen ajoitukseen käytetään usein uraanin ^{234}U ja toriumin ^{230}Th-isotooppeja niiden sopivan puoliintumisaajan vuoksi, ja koska uraanilla on vesiliukoisen taipumus kertyä selektiivisesti nuoriin saostumiin, jollaisia myös kalliomaalauksia peittävät silaukset ovat. Näytteessä oleva ^{230}Th on siis tällaisessa näytteessä syntynyt oletettavasti uraanin radioaktiivisen hajoamisen seurauksena.</p> <p>Amorfisesta silikasta on saatu lupaavia tuloksia geokronometrinä, mutta ohuista (n. 100 μm) ja kovista silauksista näytteenotto on vaikeampaa kuin pehmeästä ja nopeakasvuisesta kalsiitista. Silikasaostumien suora laserablaatio massapektrometrillä analysoitavaksi onkin nostanut suosiotaan jo geologisten opaalisaostumien ajoittamisessa opaalin ohuiden, eri-ikäisten kerrosten sekoittumisen ehkäisemiseksi.</p> <p>Tapausesimerkkeinä tutkimuksessa käsitellään Suomussalmen Väräkallion ja Puumalan Syrjäsalmen kalliomaalauksia, sekä niitä peittäviä silikasilauskohteita. Kohteiden silaukset osoittautuivat yllättävän erilaisiksi keskenään. Väräkallion silaus on massamainen ja sisältää vain vähän detritaalisuutta. Syrjäsalmen silaus sitä vastoin on fragmentaarinen, erilaisten litobiontien peittämä, ja vaikuttaa köyhtyneen uraanista sekä keränneen itseensä epäpuhtauksia.</p> <p>Väräkallion silaus vaikuttaa alustavan tutkimuksen perusteella lupaavalta uraanisarja-ajoittamisen kohteelta. Jos siitä saadaan myöhemmin tehtyä onnistunut ajoitus, on se todennäköisesti ensimmäinen laatuaan – niin Suomessa, kuin koko maailmassakin – tämältyyppisestä kohteesta tehtynä.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Kalliomaalaukset, uraanisarja-ajoittaminen, geoarkeologia, isotooppigeokemia, opaalisaostumat			
Ohjaaja tai ohjaajat – Handledare – Supervisor or supervisors Antti Lahelma			
Säilytyspaikka – Förvaringsställe – Where deposited HELDA - Helsingin yliopiston digitaalinen arkisto / HELDA - Helsingfors universitets digitala publikationsarkiv / HELDA - Digital Repository of the University of Helsinki ethesis.helsinki.fi			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	4
2	Uraanisarjat luola- ja kalliotaiteen ajoittamisessa.....	6
3	Luonnon uraanisarjoista.....	9
	3.1 Sekulaarinen tasapaino ja ajoittaminen.....	10
	3.2 Uraanin ja toriumin geokemiaa.....	15
	3.3 Virhelähteitä.....	20
4	Silikasilauksista.....	27
	4.1 Silikasilausten geokemiaa	30
	4.2 Biologiset agentit - litobiontit	33
	4.3 Amorfisen silikan ajoittaminen	40
5	Tutkimuskohteet ja näytteenotto.....	42
	5.1 Suomussalmen Väräkallio	44
	5.2 Puumalan Syrjäsalmi.....	50
	5.3 Analyysimenetelmän valinta.....	54
6	Laitteisto ja tulokset	57
	6.1 Raman ja vesianalyysi.....	58
	6.2 SEM-tutkimus	60
	6.3 LA-SC-ICP-MS	64
7	Johtopäätökset.....	66
8	Keskustelua	68
	Lähteet.....	70
	Liitteet	80

Uraani-torium-ajoitus on lukuisista luonnon hajoamissarjoihin perustuvista ajoitusmenetelmistä tunnetuimpia ja käytetyimpiä. Se perustuu yhteen kolmesta luonnossa esiintyvistä hajoamissarjasta, uraanin ^{238}U -sarjaan. ^{238}U -isotooppi on ko. hajoamissarjan alkunuklidi, jonka hajoamistuotteita eli tyttäriä ajoitusmenetelmässä käytettävät ^{234}U ja ^{230}Th -isotoopit ovat. Ajoittaminen perustuu näiden isotooppien jakaumaan suljetussa systeemissä. Kallio- ja luolataidetta ajoitettaessa tällaisena systeeminä toimii maalauksen päälle luonnollisesti sadeveden mukana kertyvä suojaava saostuma.

Kiviaineksen pinnoille kertyy sopivissa olosuhteissa virtaavan veden mukana, ja monesti myös eloperäisen aineksen vaikutuksesta, kivisilauksia (*rock coatings*). Niiden koostumus ja rakenne riippuvat kallioperän ja sen ympäristön biogeokemiallisista olosuhteista. Suomessa tavattavan kalliotaitteen suojaksi on muodostunut yleensä ohut mutta luja silikakalvo. Joko vain sellaisille paikoille tehty maalaukset ovat säilyneet, joilla tätä suojaavaa kalvoa on sattunut syntymään eroosiota nopeammin, tai kenties tältä kannalta otollisia kallioseinämiä on erityisesti suosittu maalauksia tehdessä – esimerkiksi silikapitoisten kallioiden vaalean värin vuoksi.

Kivisilaukset toimivat ns. selektiivisinä nieluina, joihin luonnon uraani vesiliukoisia yhdisteitä muodostavana rikastuu. Uraanin tytärydin torium sen sijaan ei muodosta luonnonoloissa vesiliukoisia yhdisteitä, eikä täten keräänny liukoisessa muodossa alkuperäiseen systeemiin. Toriumia saattaa tosin päätyä kalvoon myös detritaalisenä pölyn ja muiden epäpuhtauksien mukana, mutta tämän detritiaalisen aineksen määrän arvioimiseen on laskennallisia keinoja: vertaamalla ^{230}Th -isotooppia toiseen luonnossa yleisesti esiintyvään ^{232}Th -isotooppiin voidaan laskea arvio detritiaalisen ^{230}Th :n määrästä. ^{232}Th :n ja ^{230}Th :n suhde luonnossa on kohtuullisen vakioitunut.

^{234}U ja ^{230}Th -nuklidien aktiivisuuden suhde toisiinsa ajoitettavassa saostuneessa materiaalissa on pitkään epätasapainotilassa uraanin selektiivisen kertymisen vuoksi. Koska torium ei muodosta vesiliukoisia yhdisteitä, voidaan olettaa, että kaikki ei-detritiaalinen ^{230}Th näytteessä on syntynyt ^{234}U -emonuklidin hajoamisen seurauksena. Näiden nuklidien suhteellisesta määrästä voidaan siksi laskea niiden puoliintumisaikat tuntiin, milloin uraani on aikanaan joutunut systeemiin, ja milloin kyseinen systeemi on siis syntynyt. Esihistoriallisille maalauksille tämä antaa minimiajoituksen.

Uraanisarjamenetelmä tarjoaa mahdollisuuden ajoittaa esihistoriallista kallio- ja luolataidetta tarkemmin, luotettavammin ja nondestruktiivisemmin kuin muilla menetelmillä on aikaisemmin

ollut mahdollista. Lisäksi sillä on mahdollista ajoittaa myös kohteita, joiden pigmentissä ei ole radiohiilimenetelmällä ajoitettavaa materiaalia (esim. Sauvet *et al.* 2017). Menetelmällä voidaan kalvon eheydestä ja koostumuksesta riippuen laskea hyvinkin tarkkoja ajoituksia maalausten tai kaiverrusten vähimmäisiäksi. Perinteisesti kalliomaalauksia on Suomessa ajoitettu lähinnä rannansiirtymäkronologian ja kuva-aiheiden perusteella (esim. Lahelma 2008).

Jääkauden jälkeisen rannansiirtymän mahdollistama rannansiirtymäkronologia sallii meidän perustellusti laskea maksimi-ikäyksiä joillekin Suomen kalliomaalauksille (esim. Seitsonen 2005), mutta minimirajaa ei maalausten iälle olla vielä tähän päivään mennessä yritetty saada. Rannansiirtymäkronologia antaa myös vain varsin suuntaa-antavia tuloksia, eikä sitä ole mahdollista käyttää kaikkien maalausten kohdalla. Suomen korkea uraanipitoisuus graniittisesta peruskalliosta johtuen on kuitenkin otollinen lähtökohta uraanisarja-ajoittamiselle, ja maalausten oletettu ikähaitari asettuu hyvin U-Th-menetelmän mahdollistamalle aikaskaalalle.

Suomesta tunnetaan n. 125 esihistoriallista kalliomaalauskohtetta. Kaikki niistä on maalattu punamultamaaliksi tulkitulla väriaineella (Seitsonen 2005), jonka tarkka väri vaihtelee tummasta punaisesta jopa kellertävään, mutta eri sävyillä ei vaikuta olevan taiteellista tai kuva-aiheeseen linkittyvää merkitystä. On mahdollista, että muitakin värejä – esimerkiksi Uralilla tavattua, hiilestä saatavaa mustaa tai valkoista – on käytetty, mutta vain punamultamaali olisi selvinnyt tähän päivään saakka. Ei ole kuitenkaan ainakaan ilmeistä, että kuvista puuttuisi jotakin (Lahelma 2008: 18). Watchmanin (1990) mukaan silikasilaukset sitovat ainakin punamultapigmenttejä kiven pintaan.

Esittelen tutkielmani aluksi lyhyesti uraanisarja-ajoittamisen historiaa arkeologiassa ja esihistoriallisen taiteen ajoittamisessa. Käyn sen jälkeen läpi uraanisarjamenetelmien, ja erityisesti U-Th-menetelmän, perusteet: Mitä ovat luonnon hajoamissarjat, miten niitä voidaan käyttää ajoittamiseen, ja millaisia geokemiallisia ja virhetekijöitä olisi hyvä ottaa silloin huomioon. Viimeisessä teorialuvussa käsittelen itse ajoitettavan materiaalin, eli silikasilausten, luonnetta ja tunnettuja lainalaisuuksia. Tutkielman loppupuoli keskittyy enemmän käytännön tutkimukseen – maalauskohteisiin, näytteenottoon, analyysiin ja tuloksiin.

Olen äärimmäisen kiitollinen kaikille tutkimukseni mahdollistaneille tahoille:

Vesianalyysi tehtiin FM Jenna Knuutisen ohjauksessa Helsingin yliopiston silloisen Radiokemian laboratorion tiloissa emeritusprofessori Jukka Lehdon järjestämänä. SEM-analyysit tehtiin FT

Krista Vajannon ohjaamana Aalto-yliopiston laitteilla ja tiloissa, ja alustava uraanisarja-analyysi tehtiin Geologian tutkimuskeskuksen laserablaatio-massaspektrometrillä FT Lahaye Yannin ohjaamana, Helsingin yliopiston Kemian osaston (entisen Radiokemian laboratorion) allokoidulla mittausajalla. DinoLite-mikroskoopin käyttöön perehdytti Helsingin yliopiston arkeologian laboratoriossa yliopisto-opettaja Wesa Perttola. Raman-analyysi saatiin Timegate Instruments Oy:n toimesta. Silikasilausten tulkinnessa ja ymmärtämisessä tarjosi syvää asiantuntemustaan FT, Geologian tutkimuskeskuksen erikoistutkija Kari A. Kinnunen, ja uraanisarjakysymyksissä puolestaan radiokemisti, dosentti, FT Juhani Suksi – kumpikin jo ansaitulle eläkkeelle jäätyään. Professori Alistair Pike Southamptonin yliopistosta, professori Maxime Aubert Griffithin yliopistosta, ja geologi Pasi Heikkilä vastasivat todella ystävällisesti kysymyksiini. Ajoituslaboratorion johtaja, FT ja dosentti Markku Oinonen (sekä myös muu laboratorion väki) tarjosivat tilansa ja välineistöään käyttööni näytteenottoa varten. Kenttätöissä haastavassa näytteenotossa minua ja A. Lahelmaa auttoivat ystäväni Tapani J. Värri Värrikalliolla ja Olli Eranto Syrjäsalmen maalauksella. Koko työn ohjaajana, tukena ja eteenpäin vievänä voimana toimi dosentti, yliopistonlehtori ja Suomen kalliotaiteen asiantuntija Antti Lahelma, joka on myös tarkastanut Pro Gradu-tutkielman yhdessä FT, yliopistonlehtori Marja Siitari-Kaupin kanssa.

2 URAANISARIJAT LUOLA- JA KALLIOTAITEEN AJOITTAMISESSA

Kalliomaalauksia on tutkittu luonnontieteellisistä menetelmistä erityisesti radiohiili- ja luminisenssimenetelmien avulla. Kuitenkin myös mm. kationisuhteen avulla ajoittamista, maaliaineksen sisältämien veriproteiinien tutkimusta, XRF-menetelmiä ja jopa kosmogeeniseen kloorin isotooppiin ^{36}Cl perustuvia ajoitusmenetelmiä on käytetty. Uraani-torium-ajoitusta on käytetty vasta suhteellisen vähän luola- ja kalliotaiteen ajoituksessa, ja julkaistut tulokset painottuvat pääasiassa kalsiittisaostumiin, jotka ovat yleisiä maailmalla luolaolosuhteissa.

Kenties tunnetuimpia tuloksia on tähän mennessä saatu Espanjasta ja Indonesiasta; Espanjassa (Pike *et al.* 2012; García-Diez *et al.* 2013; García-Diez *et al.* 2015) on ajoitettu paleoliittista luolataidetta 11 luolasta. Ajoituksen perusteella saatiin radiohiilituloksiin johdonmukaisesti sopivia vähimmäisajoituksia aikaväliltä 164 ja 40 800 vuotta. Vanhin ajoitustulos saatiin *El Castillon* luolamaalauskohteessa tutkitulle punaiselle ympyräkuviolle. Mikäli ajoitustulos on luotettava, sijoittuu se varhaiselle *Aurignac*-periodille, ja on siis vanhimpana tunnettuna eurooppalaisena luolamaalauksena joko yksi ensimmäistä nykyihmisen tekemistä maalauksista, tai mahdollisesti

neandertalinihmisten maalaama.

Espanjan luolatutkimusten yhteydessä tutkimusryhmä keräsi yhteensä 50 kappaletta 10–150 mg painoisia näytteitä kalsiittilaminaatista eri kohteista ja eri tyyllilajeja edustavien maalausten päältä. He myös vertasivat kalsiitin ylempien ja alempien kerrosten ikäystuloksia arvioidakseen niiden uskottavuutta ja totesivat, että ajoitustulokset olivat johdonmukaisia kaikissa tapauksissa: ”alempana” eli lähempänä maalausta ollut kalsiitti antoi vanhempia tuloksia.

Alistair Pike on kuitenkin tätä ennen ajoittanut uraanisarjamenetelmällä luolataidetta jo vuonna 2005 Britanniassa. Tällöin ajoitetut paleoliittiset kaiverrukset ajoittuivat myöhäiselle paleoliittiselle kivikaudelle, mikä kävi hyvin yksiin alueen tunnetun asutushistorian kanssa. Vanhimman analysoidun kuvan vähimmäisikäystulos 12 800 vuotta teki siitä kerralla vanhimman tunnetun Britanniassa (Pike *et al.* 2005).

Espanjan 11 luolan tutkimus on ehtinyt saada myös kritiikkiä menetelmän luotettavuudesta ja näytteiden edustavuudesta. Epäilystä aiheutti erityisesti näytteiden ohut kalsiittilaminaatti ja suppeasti raportoitu käytännön metodi, sekä aikaisemmin Australiassa raportoidut hankaluudet menetelmän ristiriitaisissa tuloksissa verrattuna ristiinajoitukseen (Bednarik 2012). Pike *et al.* (2017) vastasivat kritiikkiin varsin kattavasti, osoittivat kritiikin perustuvan suurimmaksi osaksi väärään informaatioon – ja jopa argumentoivat, että U-Th-ajoitus on luotettavin tällä hetkellä luolataiteen ajoittamiseen käytössä olevista menetelmistä.

Espanjan luolaryhmän ohella toinen viime vuosina huomiota saanut tutkimus on Indonesian Sulawesin ikäystulos (Aubert *et al.* 2014). Tutkimuksessa ajoitettiin kalsiittikalvojen uraanisarjatutkimuksen avulla seitsemässä luolassa 12 kädenjälkeä ja kaksi eläinhahmoa. Vanhin saatu vähimmäisikä oli 39 900 vuotta, ja tulokset antaisivat siis olettaa, että luolataidetta on alettu tehdä liki samoihin aikoihin Euraasian mantereen eri laidoilla.

Aubert *et al.* (2014) keräsivät yhteensä 19 näytettä kuvien yhteydestä, ja paikoin maalauksia oli tehty aikaisemman koralloidisen kalsiittikerroksen päälle, jolloin alempaa kerrosta voitiin käyttää maksimi-ikäyksen saamiseksi päällimmäisen kerroksen mahdollistaman minimiajoituksen lisäksi. Lisäksi näytteet jaettiin vähintään kolmeen, joissakin tapauksissa jopa kuuteen, alinäytteeseen tulosten johdonmukaisuuden tarkistamiseksi stratigrafisesti uloimmista, keskimmäisistä ja alimmaisista kerroksista. Näin tehtiin lopulta yhteensä 55 uraanisarja-ajoitusta (2014: 225).

Maxime Aubert on aikaisemmin ajoittanut kalliotaidetta myös Itä-Timorissa (Aubert *et al.* 2007). Ajoituksen perusteella maalauksista paljastui kaksi eri-ikäistä vaihetta. Lisäksi Borneossa on ristiinajoitettu radiohiilen kanssa kalliomaalauksia, mutta uraanisarjalla saadut ikäystulokset vaihtelivat silloin niin voimakkaasti, että paikalla on todennäköisesti vallinnut uraanin isotooppien suhteen avoin systeemi helpommin ajoitettavan suljetun sijaan (Plagnes *et al.* 2013).

Kiinan Yunnanin maakunnassa on saatu U-Th -menetelmällä parhaimmillaan yli 5000 vuotta vanhoja ajoituksia Jinsha-joen alueen tyyllillisesti poikkeavalle kalliotaitteelle, mikä tekisi siitä vanhempaa kuin alueen muu kalliotaide, ja sijoittaisi taiteen syntyhetken alueella jo neoliittisen kivikauden alkuun (Taçon *et al.* 2012). Maalauksissa todettiin myös eri-ikäisiä kerrostumia.

Ranskassa on ajoitettu U-Th ja radiohiilimenetelmillä mm. Chauvet –luolan romahtaneen sisäänkäynnin päälle kasvaneita tippukiviä. Luolasta on luolataiteen ohella löydetty esimerkiksi luolakarhujen luita, hiiltä ja piityökaluja, joiden päälle syntyneet tippukivisaostumat ovat suoraan ajoitettavissa U-Th-menetelmällä (Genty *et al.* 2004).

Esihistoriallisen taiteen ajoittamisen lisäksi erilaisia uraanisarjamenetelmiä on käytetty myös muiden arkeologisten kontekstien ja materiaalien tutkimiseen. Schwarcz ja Blackwell (1992) ovat maininneet ajoituskelpoisiksi arkeologisiksi materiaaleiksi erilaisten epäorgaanisten, veden mukana kertyvien kalsiumkarbonaattien ohella mm. (1) kotiloiden kuoret, (2) fossiiliset korallit, (3) fossiiliset luut ja hampaat (esim. Michel, Falguères ja Yokoyama 1997; Michel *et al.* 2000; Grün *et al.* 2008; Peresani *et al.* 2008), (4) fossiilisen puun, (5) turpeen, (6) öljyvärimaalaukset, (7) tina- ja pronssitaiteen, (8) jäätiköt ja (9) munien kuoret.

Lisäksi uraanisarjamenetelmillä on tutkittu mm. paleoklimatologiaa (esim. Marshall *et al.* 2009; Pickering *et al.* 2007), muinaisrantojen korkeuksia (Tuccimei *et al.* 2010), rapautumisnopeuksia (Bourdon *et al.* 2009) ja jopa merkkejä muinaisista seismisistä tapahtumista (Méjean *et al.* 2015). Kalsiumkarbonaattidepositioita käytettäessä ajoitetaan yleensä luola- ja kalliokonteksteja, ja esimerkiksi depositiokerrosten väliin jääneitä sedimenttejä, mutta Romaniassa tutkijaryhmä on ajoittanut jopa neandertalin jalanjäljen U-Th-menetelmällä (Onac *et al.* 2005).

Erityisesti fossiilisten luiden ja hampaiden ajoittamisessa uraanisarjamenetelmät ovat olleet arkeologiassa jo verrattain käytetty ajoitusmenetelmä. Luut eivät kuitenkaan toimi täysin suljettuna

systeeminä, ja niistä paenneen tai niihin jatkuvasti hautautumisen aikana rikastuneen uraanin määrä on siksi mallinnettava ajoituksen laskemiseksi. Luut eivät eläimen tai ihmisen eläessä sisällä suurta määrää uraania, mutta maahan hautautumisen jälkeen ne absorboivat sitä maaperän vedestä. Kun luut uudelleenmineralisoituvat, uraani jää niihin. Luut ja hampaat ovat osoittautuneet kuitenkin ongelmalliseksi ajoituskohteeksi (Hellstron & Pickering 2015) kotilonkuorien ja muun orgaanisen materiaalin ohella, ja ristiinajoitusta tulisikin siksi käyttää ajoitustulosten varmistamiseksi (Schwarcz ja Blackwell 1992: 534–535).

3 LUONNON URAANISARJOISTA

Radioaktiiviset aineet ovat ydinrakenteeltaan epästabiileja. Kaikki vismuttia (Bi) raskaammat alkuaineet ovat radioaktiivisia, vaikka monella kevyemmälläkin alkuaineella on radiaktiivisia isotooppeja*. Luonnossa esiintyvät raskaat alkuaineet ovat syntyneet alkujaan tähtien törmäyksissä, supernovissa ja vastaavissa kosmologisissa olosuhteissa jo ennen maapallon muodostumista, ja maapallon syntyessä ne olivat osana rakennusaineita. Nyt ne hajoavat hiljalleen kukin ominaisen puoliintumisaikansa määrittämällä vauhdilla kohti energialisesti edullisempaa ydinrakennetta.

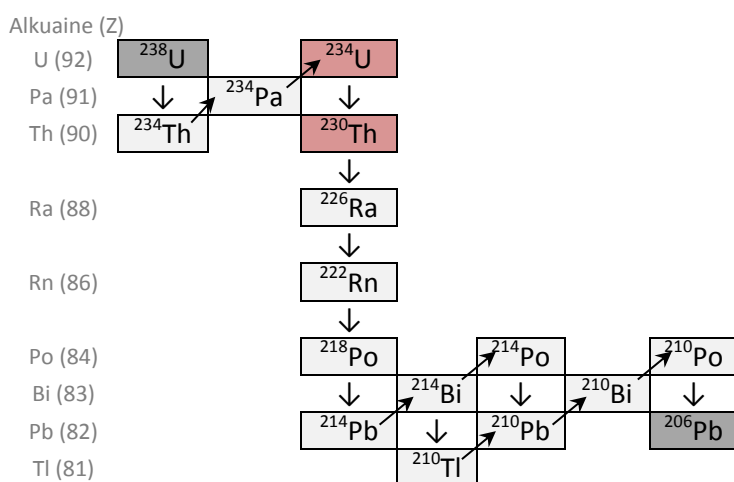
Maapallolla esiintyy kolme luonnollista radioaktiivista hajoamissarjaa. Hajoamissarjoissa uraanin ja toriumin maapallon synnystä asti luonnossa esiintyneet isotoopit, lähtönuklidit, hajoavat toisiksi radioaktiivisiksi ytimiksi, ja nämä tytärytimet jatkavat sitten edelleen hajoamista. Lopulta kaikki kolme sarjaa päättyvät johonkin stabiiliin lyijyn isotooppiin, josta hajoaminen ei enää etene. Hajoamissarjoista kaksi alkaa uraanin isotoopeista ^{238}U ja ^{235}U , kolmas toriumin ^{232}Th -isotoopista. Sarjoja on ollut aikanaan neljäskin, mutta sen lähtönuklidin varannot ovat jo ehtyneet luonnosta.

Valtaosan luonnon uraanista muodostava ^{238}U toimii lähtönuklidina $4n+2$ -sarjalle (kuva 1). Se on äärimmäisen hitaasti hajoava uraanin isotooppi, jonka puoliintumisaika on yli neljä miljardia vuotta. Siksi se soveltuu erittäin vanhojen geologisten ilmiöiden ajoittamiseen. Sen tytärnuklidi ^{234}U sitä vastoin puoliintuu jo hiukan yli 250 000 vuodessa, ja sitä esiintyykin luonnossa tästä johtuen vain n. 0,0055 % uraanin kokonaismäärästä. Kolmas luonnollinen uraanin isotooppi ^{235}U puolestaan muodostaa oman $4n+3$ -sarjansa, ja sen osuus luonnon uraanista on n. 0.71 %. ^{232}Th -nuklidista

* Atomin ytimen protonien lukumäärä määrittää, mikä alkuaine on kyseessä – esim. uraanilla protonien määrä on 92. Neutronien määrä voi kuitenkin vaihdella – silloin puhutaan alkuaineen eri *isotoopeista*. Esim. ^{238}U , ^{235}U ja ^{234}U ovat uraanin luonnossa esiintyviä isotooppeja, joilla on eri massaluku, eli ydinhiukkasten määrä eri neutronimäärien vuoksi.

alkavaa luonnon hajoamissarjaa kutsutaan nimellä $4n$ (Rasilainen ja Suksi 1992).

Radioaktiiviset hajoamisketjut päätyvät ennen pitkää niin sanottuun tasapainotilaan, mikäli ne eivät altistu häiritseville olosuhteille, joissa esimerkiksi osa sarjan nuklideista pääsisi pakenemaan systeemistä. Jos lähtönuklidin puoliintumisaika on merkittävästi pidempi kuin sen tyttären, puhutaan sekulaarisesta tasapainosta – tällöin jokaisen sarjaan kuuluvan radionuklidin aktiivisuus on lopulta sama kuin emonuklidin. Kutakin sarjan välituotetta siis syntyy ja hajoaa tällöin yhtä nopeasti. Sekulaarisessa tasapainotilassa nopeasti hajoavia välinuklideja on oltava määrällisesti vähemmän kuin hitaasti hajoavia, jotta niiden aktiivisuus olisi sama (Lehto ja Hou 2011: 26).



Kuva 1: $4n+2$ -sarja etenee lähtönuklidista (^{238}U) kohti stabiilia päätösnuclidia (^{206}Pb). Radionuklidit hajoavat kaaviossa α -hajoamisella alaspäin ($Z-2$) ja β^- -hajoamisella oikealle ylös ($Z+1$).^{*} Kalliotaiteen ajoittamisessa käytettävät ^{234}U ja sen tytär ^{230}Th on korostettu punaisella.

3.1 SEKULAARINEN TASAPAINO JA AJOITTAMINEN

Radioaktiiviset hajoamissarjat etenevät ideaalisessa suljetussa systeemissä luonnostaan kohti tasapainotilaa, jonka luonteen emon ja sen tytärydinten puoliintumisaikat määrittävät. Jos emonuklidin puoliintumisaika on huomattavasti tytärydintä pidempi, puhutaan sekulaarisesta tasapainosta. Sekulaarisessa tasapainossa tytärydinten aktiivisuus (eli hajoamisten määrä

^{*} α -hajoamisessa radioaktiivinen ydin purkaa viritystilaansa sinkoamalla pois kahdesta protonista ja kahdesta neutronista koostuvan heliumytimen, jolloin sen massaluku, eli ydinhäukkasten määrä, putoaa neljällä, ja järjestysluku (Z) eli protonien määrä kahdella. β^- -hajoamisessa ydin purkaa energiaa muuttamalla yhden neutroneista protoniksi, ja lähettämällä samalla elektronin, jolloin sen massaluku säilyy vakiona, mutta järjestysluku kasvaa yhdellä.

aikayksikköä kohden) päätyy lopulta vastaamaan emonuklidin aktiivisuutta. Tasapainotilaan pääsemiseen vaadittava aika riippuu ketjun jäsenten puoliintumisajoista (Rasilainen & Suksi 1992).

4n+2-sarjassa lähtönuklidi ^{238}U :n puoliintumisaika on neljä kertaluokkaa suurempi kuin yhdenkään sen radioaktiivisista tyttäristä (ks. taulukko 1). Tästä johtuen sen aktiivisuus rajoittaa kaikkien ketjun tyttären aktiivisuuden maksimitason oman aktiivisuutensa mukaiseksi. Häiriintymättömänä ketju hakeutuu kokonaisuudessaan kohti sekulaarista tasapainotilaa (Dorale *et al.* 2007). Koska tyttäriä syntyy vain lähtönuklidi ^{238}U :n aktiivisuuden määrittämällä tahdilla, ja tytärten puoliintumisaika on huomattavasti emonuklidia lyhyempi, tyttäriä ei pääse kerääntymään systeemiin enempää kuin emonuklidin aktiivisuus synnyttää niitä lisää. Tasapainossa sarjan välinuklideja syntyy ja hajoaa yhtä nopeasti, eikä niiden kokonaismäärä muutu. Kunkin nuklidin määrä tietyssä aktiivisuudessa riippuu sen puoliintumisajasta.

Nuklidi	$T_{1/2}$ (a)	$T_{1/2}$ virhe ($\pm a$)	λ (a^{-1})	λ virhe ($\pm \text{a}^{-1}$)
^{238}U	4.4683×10^9	0.0048×10^9	1.55125×10^{-10}	-
^{234}U	2.45620×10^5	0.0026×10^5	2.822067×10^{-6}	0.00302×10^{-6}
^{230}Th	7.5584×10^4	0.0110×10^4	9.1705×10^{-6}	0.0138×10^{-6}

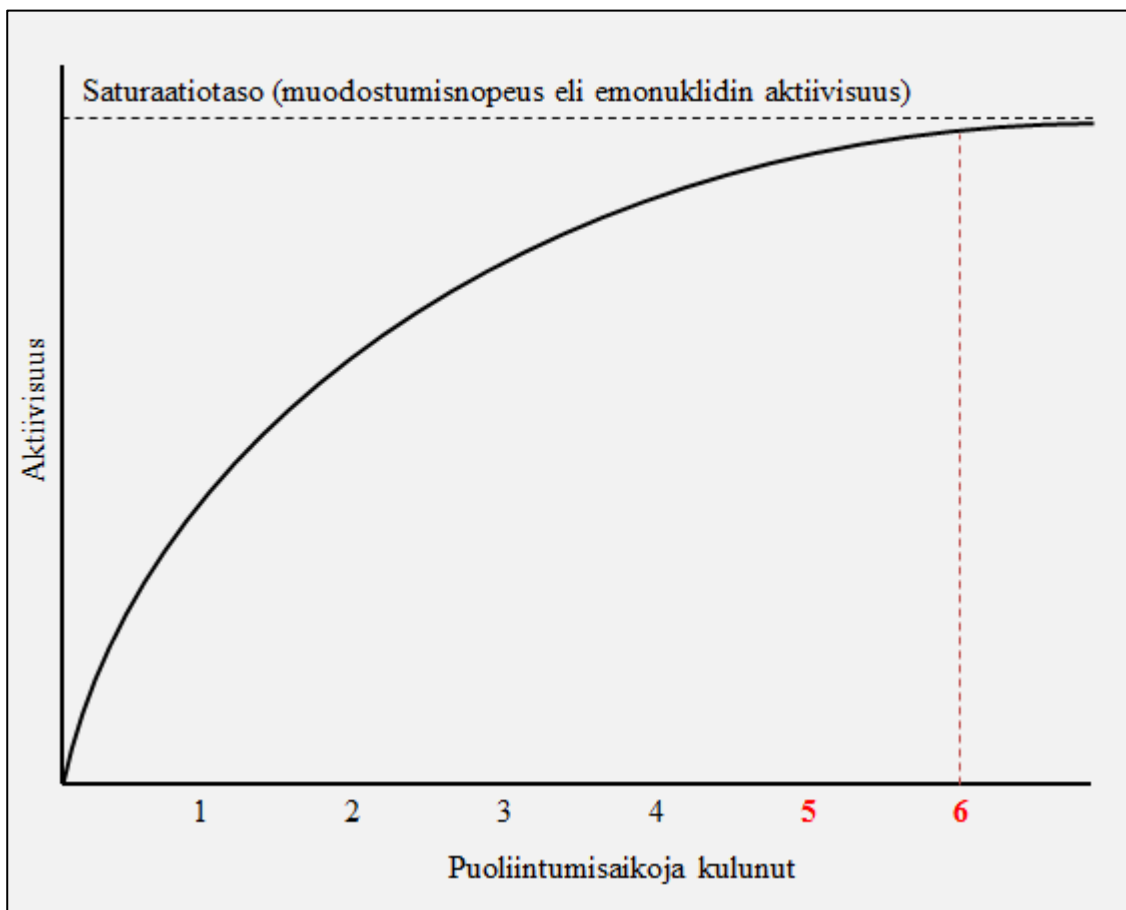
Taulukko 1: ^{238}U , ^{234}U ja ^{230}Th puoliintumisajat ($T_{1/2}$) ja hajoamisvakiot (λ) virherajoihin 2σ tarkkuudella. ^{238}U kirjallisuusarvot Jaffey *et al.* (1971) mukaan ja ^{234}U ja ^{230}Th Cheng *et al.* (2013) mukaan. Cheng *et al.* arvoissa on käytetty suurinta ilmoitettua kokonaisvirhettä, jossa on otettu huomioon kaikki potentiaaliset virhetekijät.

Radioaktiivinen tasapainotila kuitenkin häiriintyy usein sarjoihin kuuluvien alkuaineiden erilaisten geokemiallisten ominaisuuksien ja vallitsevien ympäristöolosuhteiden vuoksi. Tällöin tiettyä nuklidia saattaa kertyä enemmän tai vähemmän tiettyyn kontekstiin, kuin tasapainossa oleva hajoamissarja antaisi odottaa. Yksittäisen nuklidin pakeneminen esimerkiksi kivimatriisista vinouttaa tasapainotilaa. Tällaista pakenemista, kulkeutumista ja rikastumista voi aiheuttaa esimerkiksi tytärnuklidin emonuklideitaan suurempi liukoisuus, tai syntyneen nuklidin kaasumainen olomuoto ja kiven huokoisuuksien kautta tapahtuva pakeneminen (Gascoyne 1992: 37).

Tasapainotilan häiriintyminen nuklidien erilaisten massavirtojen seurauksena toimii pohjana kaikelle uraanisarjoilla tapahtuvalle ajoittamiselle. Kun tasapaino häiriintyy jonkin geologisen, kemiallisen tai arkeologisen prosessin seurauksena, ketju alkaa hajota uudestaan kohti tasapainotilaa. Jos jotakin radioisotooppia kertyy suljettuun kontekstiin niin, ettei sitä seuraavaa tytärydintä ole alkuperäisessä tilanteessa lainkaan läsnä, voidaan olettaa kaikkien läsnä olevien tytärydinten olevan peräisin syntyvaiheesta kontekstiin päätyneistä emonuklideista. Tytären

määrästä suhteessa emonuklidin määrään voidaan silloin laskea sen kertymiseen kulunut aika (Rasilainen ja Suksi 1992).

Lähelle sekulaarista tasapainotilaa kasvaminen vaatii tytärnuklidilta n. 5-6 puoliintumisajan kulumista (ks. kuva 2). Tämän jälkeen sen käyttäminen ajoitukseen ei yleensä enää ole mielekästä, sillä käytettävissä olevien mittauslaitteiden tarkkuus ei riittäisi emo- ja tytärnuklidin aktiivisuuseron – tai siihen linkittyvän määrällisen poikkeaman – mittaamiseen luotettavalla tarkkuudella. Tästä johtuen tarkasteltavan ilmiön on sovittava siihen aikaikkunaan, jonka käytettävien nuklidien puoliintumisaika sallii. Käytännössä erilaisilla uraanisarjamenetelmillä voidaan ajoittaa ilmiöitä äärimmäisen laajalla aikavälillä, vain kymmenistä jopa miljardeihin vuosiin, käytettävistä nuklideista ja niiden geokemiasta ja puoliintumisajoista riippuen.



Kuva 2: Sekulaarinen tasapaino. Emonuklidin puoliintumisaika on huomattavasti pidempi kuin tytärnuklidin. Radioaktiivisen tytärnuklidin aktiivisuus (1/s) kasvaa lähes tasapainoon emonuklidin aktiivisuuden kanssa noin kuuden puoliintumisen kuluttua. Tämän ns. saturaatiotason saavuttamisen jälkeen tyttären poikkeama tasapainotilasta on jo niin pieni, ettei sitä yleensä ole mahdollista käyttää luotettavasti ajoituksen tekemiseen.

Uraanin ja toriumin isotooppisuhteita on yleensä käytännöllisintä tutkia ympäristönäytteistä massaspektrometrilla. Alfaspetrometria, joka perustuu nuklidien tunnistamiseen niiden lähettämien alfahiukkasten energiasta, vaatisi pitkien puoliintumisaikojen johdosta erittäin pitkän mittausajan. Yksittäisten tapahtumien – kuten radioaktiivisten hajoamisten – tapauksessa mittaustapahtumien statistiikkaan perustuva virhe on sitä pienempi, mitä enemmän tapahtumia lasketaan. ICP-massaspektrometrillä (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*) ^{234}U :n havaitsemisen alaraja on hyvä, ja ^{230}Th :n samalla tasolla radiometristen mittausten menetelmien kanssa. Näiden isotooppien pitoisuus näytteissä on kuitenkin niin pieni, että kemiallista esikäsittelyä on yleensä tarvittu ennen massaspektrometrillä analysointia (Lehto ja Hou 2011: 348).

Erilaisia näytteiden käsittely- ja toimintatapoja on kehitelty runsaasti tarkimman mahdollisen ajoitustuloksen saamiseksi massaspektrometrilla (esim. Watanabe ja Nakai 2007; Shen *et al.* 2006; Shen *et al.* 2012; Cheng *et al.* 2013), sekä ympäristön erilaiset geokemialliset prosessit ja olosuhteet mahdollisimman tarkkaan huomioiden (Rasilainen ja Suksi 1992). Koska tarvittava näytekeko on pieni, jopa vain 10 mg kalsiittisaostumien tapauksessa, sallii U-Th -menetelmä sellaisten näytteiden ottamisen, joiden stratigrafia ja sijainti kalliomaalauksen suhteen on selkeä (Pike *et al.* 2012).

Uraanisarja-ajoittamisessa ajoitus lasketaan havaittujen ^{230}Th ja ^{234}U -isotooppien määrasuhteen perusteella. Määrien perusteella lasketaan niiden aktiivisuussuhde. Aktiivisuudet voidaan laskea massaspektrometrin antamista tuloksista ja hajoamisvakiot λ kirjallisuusarvojen (taulukko 1) perusteella tuntien kaavalla 1, ja aktiivisuuden virhe kaavalla 2. Nuklidien virhe saadaan joko massaspektrometrin valmiiksi antamista virherajoista, tai laskemalla statistinen eli tilastollinen virhe* laskettujen tapahtumien eli tunnistettujen nuklidien määrästä.

Aktiivisuus (1)

$$A = \lambda N$$

jossa A = nuklidin aktiivisuus, λ = nuklidin hajoamisvakio ($\frac{1}{a}$) joka saadaan kaavasta $\frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$, jossa $t_{1/2}$ = nuklidin puoliintumisaika (a), ja N = nuklidien määrä.

Kaava 2 kuvaa $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -aktiivisuussuhdetta näytteessä, jossa ei ole syntyvaiheessa ollut toriumia,

* Kaikissa analyyseissä on jokin laskennallinen virhe, ja yksittäistapahtumia laskettaessa, kuten massaspektrometrillä isotooppipitoisuuksia mitattaessa, keskihajonta yhden sigman tarkkuudella on $\sigma = \sqrt{N}$ (mitattu määrä tapahtumia = N). Tästä seuraa, että suhteellinen epätarkkuus vähenee, jos mitattujen tapahtumien määrä kasvaa – toisin sanoen: joko näytekeko on oltava isompi, tai mitattavan isotoopin pitoisuuden näytteessä suurempi, jos tätä virhettä halutaan pienentää. Esimerkiksi kahden prosentin laskennalliseen tarkkuuteen pääseminen vaatii ainakin 10 000 tapahtumaa, ja kahden promillen tarkkuus ainakin 1 000 000 tapahtumaa (Dorale *et al.* 2007: 180).

eikä siis myöskään ^{230}Th :a, millä tahansa suljetun systeemin syntymisen jälkeisellä ajanhetkellä ”t” (Ivanovich, Latham ja Ku 1992: 71).

$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -aktiivisuussuhde näytteessä ajanhetkellä t (2)

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}} + \left(1 - \frac{1}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}\right) \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} (1 - e^{(-\lambda_{230} - \lambda_{234})t})$$

jossa $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ = nuklidin aktiivisuus, λ_x = nuklidin x hajoamisvakio $\left(\frac{1}{s}\right)$. Hajoamisvakio saadaan kaavasta $\frac{\ln(2)}{t_{1/2x}}$,

jossa $t_{1/2x}$ = nuklidin puoliintumisaika, ja t = kulunut aika suljetun systeemin syntyhetkestä.

Alle 30 000 vuotta vanhassa näytteessä yksinkertaistettu versio kaavasta 1 antaa kuitenkin erittäin hyvän approksimaation $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -aktiivisuussuhteesta, sillä tällä aikavälillä $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -suhde on käytännöllisesti katsoen riippumaton $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -suhteesta (Ivanovich, Latham ja Ku 1992: 71).

$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -aktiivisuussuhde alle 30k ikäisessä systeemissä (3)

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = (1 - e^{-\lambda_{230}t})$$

ICP-massaspektrometrillä on saatu varsin tarkkoja U-Th-ajoitustuloksia hyvin niukkaauraanisista kalsiittipohjaisista muodostelmista; vain 0.0002 ppm uraania riitti 191 000 ± 13 000 vuotta vanhan kohteen ajoittamistuloksen saamiseksi. Suurempi 0.0460 ppm uraanipitoisuus riitti 57 000 ± 1 700 vuoden tarkkuuteen (Sanna *et al.* 2010). Näissä on kuitenkin kyse näytteistä, jotka on esikäsitelty massaspektrometria häiritsevien alkuaineiden poistamiseksi, ja joiden ikä on myös niin suuri, että toriumia on ehtinyt syntyä luotettavasti havaittavia määriä näinkin pienestä uraanin määrästä.

Uraanin ^{234}U -isotoopin puoliintumisaika on n. 245 620 ± 260 vuotta ja sen tyttären ^{230}Th :n 75 584 ± 110 vuotta (Cheng *et al.* 2013). Teoriassa U-Th-menetelmällä voitaisiin siis ajoittaa vain n. sadan vuoden ikäisistä jopa 500 000 vuotta vanhoihin kohteisiin. Tyttären puoliintumisaika asettaa ylärajan tekniikalle, ja noin kuuden puoliintumisajan kuluttua tyttären aktiivisuus alkaa olla niin lähellä tasapainotilaa emonuklidin aktiivisuuden kanssa, että aktiivisuuden erot ja siitä kertovat määrälliset suhteet eivät enää erotu helposti toisistaan. Käytännössä kuitenkin myös näytteiden koko, näytemateriaalin uraanipitoisuus ja käytetyn laitteiston toteamisrajat, mahdollinen avoimena systeeminä toimiminen ja sedimenttien aiheuttama torium-kontaminaatio rajoittavat ajoitettavien kohteiden minimi-ikää, ja alle 3000 vuoden ikäisiä kohteita voidaankin yleensä ajoittaa vain uraanirikkaista näytteistä (Schwarcz ja Blackwell 1992: 541).

Arkeologiseen ja geologiseen ajoittamiseen soveltuvat suhteellisen pitkäikäiset isotoopit. Lyhyen puoliintumisajan nuklidit kasvavat saturaatiopisteeseen niin nopeasti, ettei niille ole käyttöä kovin vanhoja ilmiöitä ajoittaessa. Lisäksi lyhytikäisiä nuklideja kertyy suljettuun systeemiin määrällisesti vähemmän kuin pitkäikäisiä (Lehto ja Hou 2011: 26). Liian pieni pitoisuus tutkittavaa isotooppia näytteessä aiheuttaa ongelmia nuklidien määrällisten erojen havaitsemiseen riittävällä tarkkuudella.

Ajoituksessa käytettävien radioisotooppien valinta riippuu tutkittavasta näyteaineistosta, ajoitettavien ilmiöiden arvioidusta ajallisesta ikkunasta, käytettävissä olevien radionuklidien puoliintumisaajoista sekä niiden geokemiallisista ominaisuuksista ja kulkeutumistaipumuksista. Tutkittava ilmiö ympäristöoloihin siis määrittää sen, mikä metodi sen ajoittamiseen soveltuu parhaiten, ja mitkä menetelmät ovat ylipäättään mahdollisia käyttää. U-Th-menetelmä soveltuu aikaskaalansa puolesta hyvin arkeologian käyttöön, sillä sen avulla voidaan ajoittaa nuoriakin ilmiöitä – ja vaikka aivan varhaisimpien ihmisapinoiden tutkintaan ei sillä yllä, nykyihmisen eli *homo sapiensin* koko n. 300 000-vuotinen historia mahtuu ajoitettavalle skaalalle vaivattomasti.

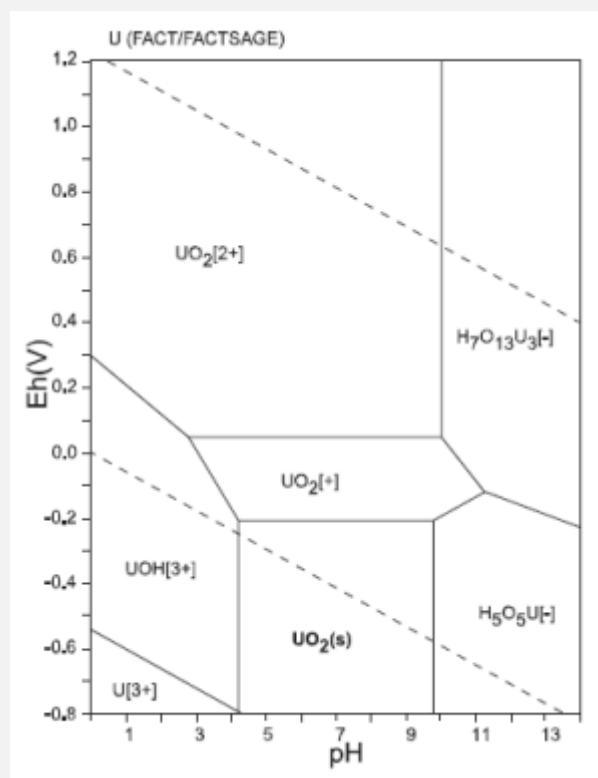
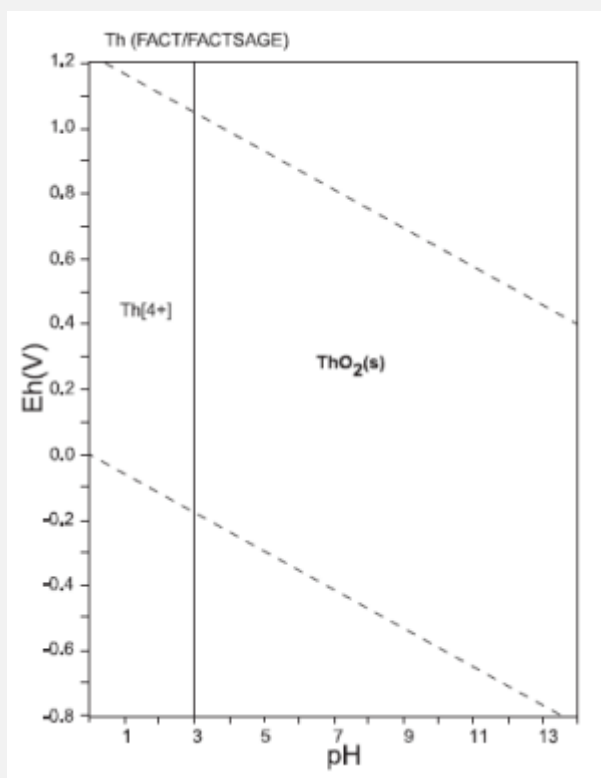
3.2 URAANIN JA TORIUMIN GEOKEMIAA

Paikalliset geokemialliset olosuhteet, kuten hapettavuus^{*}, vaikuttavat alkuaineiden liikkuvuuteen. Uraani ja torium kulkeutuvat 4+ -hapetustilassa tuskin lainkaan ilman tai veden mukana, mutta hapettuessaan 6+ arvoiseksi uraani muodostaa liukenevan uranyylikompleksin (UO_2^{2+}) veden kanssa seuraavan kaavan mukaisesti: $U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$ (Gascoyne 1992: 38).

Tämä hapettumisen seurauksena syntynyt liukeneva uranyyli-ioni kompleksoituu herkästi erilaisten negatiivisesti varautuneiden ligandien kanssa, kulkeutuu veden mukana ja tyypillisesti rikastuu pelkistävässä olosuhteissa, jotka siis toimivat nieluna uraanille. Rikastavana ympäristönä voivat toimia mm. pelkistävät orgaaniset hapot, bakteeritoiminnan aiheuttamat pelkistävät olosuhteet tai esimerkiksi veden haihtuminen, jolloin uraani saattaa jäädä uudelleenmineralisoituvan materiaalin matriisiin erilaisina komplekseina, korvaavana ionina tai sulkeumina.

^{*} *Hapetus-pelkistysreaktioissa* atomi luovuttaa tai vastaanottaa negatiivisesti varautuneita elektroneja. Esimerkiksi hapetustilassa 4+ atomi on luovuttanut neljä elektronia, ja on siksi neljänarvoisesti varautunut. Uranyylikompleksin UO_2^{2+} muodostuessa uraani on hapetustilassa 6+ luovutettuaan 6 elektronia, ja muodostaa kahden negatiivisesti varautuneen, eli elektroneja vastaanottaneen, happiatomin ($2 \times 2-$) kanssa kompleksin, jonka *kokonaisvaraus* on 2+.

Infolaatikko arkeologeille 1: Alkuaineiden liukoisten spesiesten esiintyvyyttä eri hapetustiloissa voidaan kuvata *Eh-pH-diagrammilla*. Eh tarkoittaa ympäristön hapetus/pelkistyspotentiaalia, ja sitä mitataan voltteina (V). Happamuus eli pH kuvaa vetyionien (H^+) aktiivisuutta liuoksessa. Sen vaihteluväli on 0-14. Liuos, jonka pH on alle 7 on hapan, pH 7 neutraali ja pH yli 7 emäksinen. Suomen maaperä on yleensä hapan (pH n. 3.4-7.5) – mutta ei juuri koskaan niin hapan, että torium liukenesi, mikä vaatisi kuvan 3 a mukaisesti alle 3 pH:ta!



Kuvat 3 a ja b: Esimerkit toriumin ja uraanin Eh-pH-diagrammeista (kuvien lähde Takeno 2005: s. 258 ja 266).

Toriumin ja uraanin Eh-pH-diagrammeista vedyn ja hapen kanssa voidaan nähdä, että torium esiintyy lähes kaikissa olosuhteissa kiinteänä (ThO₂(s)), ja vasta erittäin happamissa olosuhteissa (pH alle 3) Th⁴⁺-ionina – kuitenkin aina hapetustilaltaan neljänarvoisena. Uraanin tilanne on paljon monimuotoisempi. Luonnonoloissa tilanne on vielä huomattavasti mutkikkaampi, sillä lämpötila, paine, lähtöaineiden konsentraatio sekä muut alkuaineet ja yhdisteet hapen ja vedyn (= veden) lisäksi vaikuttavat esiintyvien yhdisteiden lopulliseen kirjoon. Kuitenkin, vaikka uraanin liukenevuus on kompleksista ja vaikeasti täydellisesti mallinnettavissa, toriumin liukenemattomuus luonnonoloissa säilyy käytännössä muuttumattomana, ja se luo edellytyksen ajoittamiselle.

Erilaiset virtaavan veden mukana saostuvat mineraalit toimivat tästä syystä selektiivisinä nieluina uraanille. Uraanin jäädessä syntyvän saostuman matriisiin se ei enää pääse liukenemaan veden mukana seuraavan kastumisepisodin aikana, ja päälle kertyvät uudet kerrokset ehkä suojaavat sitä myös rapautumiselta. Jäätymään suljettuun systeemiin uraani jatkaa saostuman sisällä hajoamistaan hajoamissarjan mukaisesti kohti uutta tasapainotilaa, joka odottaa sitä miljardien vuosien päässä –

elleivät myöhemmät tapahtumat aiheuta siihen taas uusia epätasapainoja.

Aina neljänarvoisena esiintyvä torium (ks. ”infolaatikko arkeologeille 1”) ei niukkaliukoisena kulkeudu veden mukana kuin mahdollisten kiinteiden partikkelien mukana, eikä keräänny siksi virtaavan veden mukana mineralisoituvaan tai saostuvaan materiaaliin. Kaiken näytteessä olevan toriumin voidaan siis lähtökohtaisesti olettaa olevan peräisin siihen mineraalin syntyvaiheessa kertyneestä uraanista. Vertaamalla näiden nuklidien pitoisuuksia keskenään voidaan tästä syystä laskea, kuinka lähelle tasapainotilaa eli keskenään samaa aktiivisuutta ne ovat ehtineet hajota.

Orgaaninen aines kuluttaa hapettuessaan happea, ja muodostaa siksi pelkistävät olosuhteet. Tästä johtuen mm. suovesi on hapanta. Lisäksi mikrobitoiminta (biopelkistytminen, *bioreduction*) saattaa pelkistää uraania (esim. Natrajan *et al.* 2014). Hu *et al.* (2016) mukaan vaikuttaa myös siltä, että eri bakteeriryhmät pelkistävät uraania hapellisissa, kuin hapettomissa olosuhteissa.

Maaperässä luonnollisesti esiintyvät orgaaniset hapot tunnetusti kompleksoivat ja rikastavat uraania (Gascoyne 1992). Lisäksi rautaoksidit saattavat toimia nieluina uraanille. Näistä seikoista johtuen myös kalliomaalausten punamulta ja mahdolliset orgaaniset sidos- ja pigmenttiaineet ovat jo itsessään saattaneet pidättää uraania ennen silikakalvon muodostumista maalauksen päälle, jos niissä on esimerkiksi orgaanisia sidos- tai väriaineita tai rautaa. Maaliaineksessa on kuitenkin todennäköisesti myös niin paljon toriumia, että tämä lienee ajoittamisen kannalta merkityksetöntä.

Uraani voi esiintyä neljällä eri hapetusarvolla, joista lähinnä neljänarvoinen ja kuudenarvoinen ovat luonnonoloissa relevantteja (Turunen 2007). Neljänarvoinen uraani hydrolysoituu voimakkaasti, kuudenarvoinen kohtalaisesti. Uraani muodostaa voimakkaan kompleksin suolahapon kanssa (UO_2Cl_2), ja heikon typpihapon kanssa - emäksiin uraani ei liukene. Neljän arvoinen uraani saostuu, mutta viiden ja kuuden arvoiset eivät. Vaikka torium on erittäin niukkaliukoista, se hydrolysoituu voimakkaasti, ja muodostaa vahvan nitraattikompleksin typpihapon kanssa. Tätä ominaisuutta käytetään yleensä hyväksi silloin, kun näytteitä preparoidaan määrittystä häiritsevien alkuaineiden poistamiseksi.

Uraanin muodostamat sidokset ovat yleensä ionisidoksia, ja se esiintyy luonnossa useimmiten oksideina tai osana hiilivetykomplekseja. Se absorboituu saviin ja orgaaniseen ainekseen, joiden lisäksi kolmenarvoinen rauta, mangaani ja titaani saostavat uraania voimakkaasti. Myös graniittisissa kivissä saattaa syntyä rikastumia kiven läpi kulkevan veden vaikutuksesta. Uraani

kulkeutuu erityisesti happamissa ja karbonaattipitoisissa vesissä, mutta sen liikkuvuus edellyttää vähintään noin huoneenlämpöistä vettä (Turunen 2007). Kulkeutuminen hapettavissa olosuhteissa, ja toisaalta rikastuminen olosuhteiden muuttuessa jälleen pelkistäviksi, saavat aikaan selkeitä köyhtymisen ja rikastumisen alueita, ja samalla ajoituksessa hyödynnettäviä epätasapainoja luonnon hajoamissarjoihin.

Uraani on varsin mobiili alkuaine laajalla Eh-pH-alueella. Uranyyli-ionin muodostamat orgaaniset kompleksit fulvo- ja humushappojen kanssa, ja epäorgaaniset kompleksit esimerkiksi karbonaatin, hydroksidin, fosfaatin, fluoridin, sulfaatin, vandaatin, kalsiumin, kaliumin sekä silikaatti-ionin kanssa parantavat tätä liikkuvuutta ennestään – tosin osa komplekseista myös vähentää liukoisuutta. Luonnonoloissa hydrolyysi- ja karbonaattispesieket hallitsevat Lehdon ja Houn (2001) mukaan aktinidien, joihin uraanikin kuuluu, kompleksaatiota. Cumberland et al. (2016) mukaan uraanin geokemialliseen käyttäytymiseen vaikuttaa erityisesti ympäristön CO_3^{2-} -ionien määrä, ja Langmuir (1978) mukaan pH-alueella 4-7.5 $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ on usein tyypillisissä luonnonoloissa tärkein liukoinen spesies huoneenlämpöisessä (eli 25 °C) vedessä.

Pelkistävät rintamat muuttavat uraanin neljänarvoiseen muotoon, jolloin se saostuu pääasiassa uraanidioksidina (UO_2). Lehdon ja Houn (2011: 267) mukaan pelkistävät olosuhteet johtuvat yleensä pääasiassa pyriittimineraalin (FeS) tai orgaanisen aineksen läsnäolosta. Rautaionit ovat uraania pelkistäviä spesieksiä vesiliuoksessa – Fe^{2+} luovuttaa uraanille elektronin hapettuen ferrihydroksidiksi $Fe(OH)_3$, ja uraani vastaanottaa kahdelta raudalta elektronit pelkistyen neljänarvoiseksi. Tutkiessaan uraanin rikastumistaipumuksia Noseck *et al.* (2008) havaitsivat myös selkeäksi uraanin immobilisaatorintamaksi uraanin pelkistymisen neljänarvoiseksi pyriittipintojen päälle bakteerien vaikutuksesta muodostuneiden arsenopyriittikerroksien yhteydessä.

Kuudenarvoiset uraanin silikaattikompleksit ovat Turusen (2007: 16) mukaan tärkeitä pH-arvon 6 tienoilla. Dreissig *et al.* (2001) puolestaan ovat osoittaneet, että myös neljänarvoinen uraani voi muodostaa stabiileja, pitkäikäisiä silikaattipitoisia kolloideja neutraaleissa tai lievästi emäksisissä liuoksissa, joissa on läsnä yleisiä luonnollisia kemikaaleja, kuten silikaatteja, karbonaatteja ja natriumioneja. Tällaiset kolloidit voivat vaikuttaa uraanin kulkeutumiseen lisäämällä sen mobiilisuutta myös hapettomissa olosuhteissa. Silikakalvojen kannalta olisi mielenkiintoista selvittää, millainen vaikutus veden pH:lla on niihin komplekseina ja toisaalta kenties kolloidisena kertyvän uraanin määrään.

Uraanin eri isotooppien kulkeutumistaipumuksissa on myös eroja. ^{234}U vapautuu kivimatriisista veteen herkemmin kuin ^{238}U , mistä johtuen ^{234}U -nuklidin aktiivisuus pohjavesissä saattaa olla suurempi kuin ^{238}U :n (Rasilainen ja Suksi 1992: 11). Ilmiö johtuu todennäköisesti α -hajoamisen aiheuttamasta rekyylistä, jossa ytimeistä lähtevän α -hiukkasen liike-energia saa α -hiukkasen ja syntyneen tytärtyimen sinkoamaan pois päin toisistaan.

Rekyylienergia saattaa heittää pinnan lähellä olevan tytärtyimen suoraan pois matriisista, tai saada sen istumaan kiteessä löyhemmin, jolloin se myös irtoaa ja liukenee herkemmin. Lisäksi ^{238}U :n hajoamisen aikaansaama α -rekyyli saattaa muuttaa tytärtyimien hapetuspotentiaalia sinkoamalla syntyvän ^{234}Th :n päin happiatomeita. Atomit ovat läsnä yhä ^{234}U :n syntyessä ^{234}Th :sta ^{234}Pa :n kautta. β^- -hajoamisten sinkoamat elektronit ovat massaltaan liian pieniä aiheuttaakseen vastaavaa rekyyliä paljon raskaampaan ytimeen. ^{234}U :n korostunut liukenemispotentiaali näiden seikkojen johdosta aiheuttaa kiveen ^{238}U :n ja ^{230}Th :n suurempaa aktiivisuutta ^{234}U -nuklidiin nähden, ja liukenemismatkaan vastaavasti ykköistä suuremman $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -nuklidien aktiivisuussuhteen (esim. Andersen, Erel & Bourdon 2009).

Toriumin heikon liukenevuuden vuoksi se rikastuu pintasedimentteihin veden uraanista, ja alkaa sitten hautautuneena hajota kohti omaa tasapainoaan tukeutumatta enää uraaniin. Tätä ilmiötä voidaan käyttää veteen hautautuneiden sedimenttien (sim. Dickin 2005), ja miksei tulevaisuudessa myös vedenalaisesti sedimentteihin hautautuneiden arkeologisten kohteiden ajoittamiseen.

Opaalin, joka on amorfista silikaa kuten kalliomaalauksia peittävät silikakalvotkin, on havaittu pidättävän uraania jopa miljoonia vuosia, kunhan sen kasvuvaiheiden väliin jää tarpeeksi huokostilaa uraanipitoisten spesiesten absorptiolle. Tarkkaa mekanismia uraanin pidättymiseen ei vielä kukaan ymmärretä lukuisista tutkimuksista huolimatta, mutta sen absorptio amorfiseen silikaan on suurimmillaan pH-alueella 5-7. Liuenneiden uranyyli-ionien absorptio amorfiseen silikaan voimistuu tyypillisesti silikakolloidien määrän lisääntymisen myötä, mutta vähenee uraanin kokonaismäärän lisääntyessä. Uranyyli-ioneilla on myös monia muita kahdenarvoisia positiivisesti varautuneita ioneja suurempi taipumus pidäytyä silanoliryhmiin (Schindler 2017).

Kaikkiaan uraanin geokemia on hyvin monimutkaista – sen kulkeutumistaipumuksiin vaikuttavat monet toisiinsa vaikuttavat, ja toisaalta kilpailevat mekanismit. Hapettavat ja pelkistävät olosuhteet, kompleksinmuodostus, absorptio sisä- ja ulkokomplekseina sekä pH:n vaikutus edellisiin tekevät tarkasta kaikkien potentiaalisten tapahtumaketjujen mallintamisesta mahdotonta. Esimerkiksi

silikakalvojen käyttökelpoisuutta uraanisarja-ajoituksen kohteena on siksi vaikeaa ennustaa teoreettisesti – vasta suljettua systeemiä vastaavat tai vastaamattomat tulokset antavat selvyyttä siitä, käyttäytyvätkö ne suljettuna, avoimena vai osittain avoimena systeeminä uraanin suhteen.

Eräs syy uraanin erityisen hyvin tunnettuihin kulkeutumis- ja pidättymistaipumuksiin luonnossa ovat uraanin kaivostoimintaan, ja toisaalta ydinjätteen loppusijoituksen riskianalyysiin, liittyvät tutkimukset. Esimerkiksi uraanin pelkistymisrintamia (esim. Basu *et al.* 2015) käsittelevät tutkimukset ovat arvokkaita tietolähteitä myös yleisen ympäristöradiogeokemian ja arkeologian kannalta. Kiinnostavana lisänä geokemialukuun vielä se, että $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ -fraktioitumista on tutkittu viime aikoina paleoympäristöjen redox-olosuhteista kertovana merkinä (Wang, Johnson & Lundstrom 2015) - mahdollisesti näiden isotooppien mittauksista voidaan tulevaisuudessa päätellä ajoitettavien ilmiöiden redox-olosuhteita niiden eri muodostumisvaiheissa, ja päätellä siitä myös tutkittavien alkuaineiden massavirtojen mahdollisia suuntia ja niiden ajankohtia.

3.3 VIRHELÄHTEITÄ

Kaikissa luonnontieteellisissä määrittelyksissä on tärkeää tunnistaa erilaiset mittaustuloksiin mahdollisesti vaikuttavat virhelähteet. Virheitä voi tulla esimerkiksi käyttäjästä, teknologiasta, metodista tai vääristä lähtöoletuksista johtuen.

Silikakalvojen uraanisarja-ajoittamiseen liittyviä virhelähteitä olen jakanut karkeasti 1) näytteiden geokemiaan ja uraanisarjamenetelmään liittyviin (esim. avoimena systeeminä toiminut näyte, detritaalinen aines näytteessä, α -rekylyn vaikutus), 2) vääriin oletuksiin liittyviin (mahdollinen sisäänkasvaneen tytärnuklidin vaikutus, eri-ikäisten näytekerrosten sekoittaminen, mahdollinen viive ajoitettavan maalauksen ja ajoitettavan silausnäytteen syntyjen välillä), sekä 3) analyysilaitteistoon liittyviin (massaspektrometrin spektraaliset ja ei-spektraaliset häiriöt).

Mahdollisista virhelähteistä esimerkiksi ^{234}U :n sisäänkasvamisen osuuden huomiotta jättäminen, tai viive kivikalvon muodostumisessa maalauksen tekemisen jälkeen, voisivat antaa virheellisen nuoren ikäämistuloksen. Epäpuhtauksien aiheuttama kontaminaatio tai materiaalin huokoisuuden vuoksi pois huuhtoutuva uraani sitä vastoin voisivat vanhentaa tulosta virheellisesti. Koska virheet voivat vaikuttaa saatuihin ajoitustuloksiin nuorentavasti, vanhentavasti tai virherajoja kasvattamalla,

niiden tunnistaminen ja huomioon ottaminen on tärkeää uraanisarja-ajoituksia tehdessä.

Näytteiden geokemiaan ja uraanisarjamenetelmään liittyvät virheet

Tulkittaessa uraanisarjamenetelmillä epätasapainoja on otettava huomioon, että pitkäkestoisissa tapahtumasarjoissa, jotka ovat johtaneet tutkittavaan tilanteeseen, on saattanut olla monia erilaisia vaiheita joista meille näyttäytyy vain lopputilanne (Rasilainen ja Suksi 1992). Tulkintaa onkin siksi välttämätöntä tukea ympäristön geologisten, kemiallisten, fysikaalisten ja jopa biologisten ilmiöiden ymmärtämisellä, jotta voidaan perustellusti yrittää päätellä, miten nykytilanteeseen on päädytty.

Mikäli suljetun systeemin malli ennustaa hyvin näytteestä havaittuja pitoisuuksia, olettaen suljetusta systeemistä vahvistuu. Toisaalta, mikäli havaitut pitoisuudet poikkeavat ennustetusta, on syytä pohtia, onko tutkittava systeemi toiminut osan ajasta tai koko historiansa ajan avoimena. Avoimessa systeemissä uraania – tai muuta tutkittavaa mobiilia nuklidia – voi olla ”liikaa” tai toisaalta ”liian vähän” tasapainotilaan nähden, riippuen massavirran suunnasta. Riittävä ja monipuolinen näytteenotto mahdollistaa kohteen mahdollisen heterogeenisyyden havaitsemisen (Rasilainen ja Suksi 1992). Toisaalta homogeeninenkin näyteaineisto saattaa olla avoimen systeemin tulosta – heterogeenisyys paljastaa paikalliset anomaliat, mutta esimerkiksi jatkuva uraanin poishuuhtoutuminen tai rikastuminen näytteessä saattaa paljastua vasta ristiinajoituksella.

Ajoitettavan silikakalvon rakenne voi olla epästabiili mekaanisista tai biokemiallisista syistä. Joihinkin kalvoihin jäänyt, radiohiilimenetelmällä ajoitettu ”liian nuori” orgaaninen aines vaikuttaa implikoivan, että kyseiset saostumat ovat toimineet avoimena systeiminä. Kalvoihin syntyy usein myös halkeamia, ja ne ovat alttiita biokemialliselle eroosiolle, joten niiden kasvutahdin arvioiminen voi olla hyvin vaikeaa – ne saattavat muodostua hyvinkin nopeasti, mutta ne vaikuttavat olevan myös epästabiileja monissa ympäristöissä tuhansien vuosien aikaskaalalla tarkasteltuina. Kalvoihin jääneen orgaanisen aineksen ajoittamisessa on ongelmana myös se, että osa aineksesta saattaa olla huomattavan vanhaa, eikä edusta siksi hautautumisen ajankohtaa (Dorn 1998: 316). Toisaalta sellaiset kalvot, joissa on riittävästi hiiltä radiohiiliajoitettavaksi, ovat todennäköisesti huokoisia ja detritaalisia verrattuna massiivisiin ja kemiallisesti puhtaampiin saostumiin.

Doralen *et al.* (2007: 177) mukaan U-Th-ajoituksessa pienin virhe saadaan laskennallisesti näytteistä, jotka ovat muutamien tuhansien vuosien ikäisistä muutamien kymmenien tuhansien vuosien ikäisiin. Tällaisissa näytteissä ^{230}Th :a on ehtinyt syntyä radiogeenisesti riittäviä määriä

tarkkaan määrittelykseen, mutta ne ovat vielä niin nuoria, että niiden ^{230}Th aktiivisuussuhde sarjan lähtönuklidiin ^{238}U verratessa asettuu sekulaarista tasapainoa kuvaavan käyrän jyrkkään alkuvaiheeseen, jossa aktiivisuusero on vielä selkeä. Esimerkiksi 2-3 % tarkkuudella mitattaessa saataisiin silloin laskennallisesti ± 40 vuoden virhe 10 000 vuoden ikäystulokselle, tai ± 200 vuoden virhe 50 000 vuoden tulokselle.

Teoriassa amorfinen silika saattaa myös läpikäydä diogeneesiä osittain tai kokonaan kiteytyneempään muotoon, ja menettää prosessissa urania (esim. Ludwig & Paces 2002, Bajo *et al.* 2016) – mutta Suomessa voimme olettaa, että kalliomaalaukset on tehty jääkausien päättymisen jälkeen: Tämä n. 10 000 vuoden yläikäraja on geologisessa mielessä niin nuori, ettei diogeneesiä amorfisen silikan kiteytyneempiin muotoihin (opaali-C tai opaali-CT), saati sitten kvartsiksi asti, ole todennäköisesti ehtinyt kalliomaalauksia peittävässä silauksissa tapahtua.

α -rekyyli sinkouttaa tytärytimiä 70-160 keV energialla emonuklidin sijainnista. Niiden energia riittää jopa n. 100 nm matkaan kiinteissä aineissa, ja tapahtumaketju voi muodostaa käytäviä, joita pitkin uraani pääsee liukenemaan (Fleischer 1980), tai poistaa tytärytimet näyttemateriaalista suoraan veteen, ilmaan tai muihin läheisiin kiinteisiin materiaaleihin (esim. Suksi & Rasilainen 1996; Neymark & Amelin 2008: 2082). α -rekyyli voi johtaa ajoitettavassa materiaalissa uraanin ^{234}U -isotoopin suhteelliseen köyhtymiseen, ja siksi liian vanhoihin ajoitustuloksiin.

Myös detritaalinen kontaminaatio aiheuttaa liian vanhoja ajoitustuloksia, sillä ^{230}Th :a on silloin enemmän kuin pelkästään sen radiogeenisesti syntynyt osuus – esimerkiksi hiekan, pölyn tai muiden epäpuhtauksien läsnäolo tuo systeemiin sen syntyvaiheessa sekä urania että toriumia. Detritaalinen torium on kuitenkin helppo havaita näytteistä ^{232}Th -isotoopin läsnäolon perusteella.

Kalsiittisaostumissa ionisäteeltään 10.0 nm torium saattaa sopivissa olosuhteissa korvata lähes samankokoisia 9.4 nm kalsiumatomeja, ja jäädä siten matriisiin ns. korvaavana atomina pelkkien epäpuhtauksien, kuten savimineraalien ohella. Toisaalta Th^{4+} -atomin suuri varaus saattaa tehdä tästä myös vähemmän todennäköistä (Whitehead *et al.* 1999). Piiatomin ionisäde on paljon pienempi (5.4 nm) kuin toriumin tai kalsiumin, joten tällainen korvautuminen ei vaikuta yhtä todennäköiseltä mekanismilta silikasaostumien tapauksessa – toisaalta molemmat alkuaineet jakavat kyllä saman hapetusarvon (4+), eikä amorfinen silika muodosta säännöllistä kidejärjestelmää.

”Puhtaissa” näytteissä toriumin radiogeenisesti syntyneen ^{230}Th -isotoopin suhde ^{232}Th -isotooppiin

on suurempi kuin 300 ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} < 300$). On myös huomioitava, ettemme voi olettaa varmuudella detritaalisen materiaalin kertymisprosessia vakioituneeksi, vaan se on voinut vaihdella suurestikin ajan kuluessa – usein kertymisnopeus on vain oletettu vakioituneeksi, ja sille on annettu jokin arbitaarinen arvo virherajoineen (Hellstrom 2006).

^{232}Th -isotoopin määrää voidaan käyttää detritaalisen ^{230}Th -kontaminaation määrän laskemiseksi ja korjaamiseksi. ^{232}Th on oman luonnollisen hajoamissarjansa aloitusnuklidi, eikä sitä synny radioaktiivisesti lisää ajoitettavaan näytteeseen alkuperäisen kontaminaation jälkeen. Luonnossa näiden kahden toriumin isotoopin suhde on yleensä suhteellisen vakio, ja keskimääräistä ympäristön kiviaineksessa esiintyvää $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -suhdetta voidaankin käyttää epäpuhtauksien mukana tulleen ^{230}Th -kontaminaation laskemiseen, ja sen korjaamiseen ajoitustuloksesta (Sanna *et al.* 2010). Tämä alkuperäinen $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -suhde näytteessä ajanhetkellä $T=0$ voidaan arvioida kertomalla nykyinen arvo tekijällä $e^{-\lambda_{230}T}$ (Dorale *et al.* 2007).

Pike *et al.* (2005) ovat todenneet, ettei korkeahkosta torium-kontaminaatiosta kertova suhde ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} < 20$) ole kovin harvinainen löydös nuorissa kalsiittisaostumanäytteissä. Tämän vuoksi he keräsivät paleoliittisen luolataiteen ajoitustutkimuksessaan Yhdistyneessä Kuningaskunnassa paikan päältä rinnakkaisnäytteitä, joista mitattuja ^{232}Th - ja ^{238}U - isotooppipitoisuuksia he käyttivät korjatakseen ajoitustuloksensa sekä detritaalisen toriumin, että detritaalisen uraanin suhteen. Paikalliseksi $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -isotooppijakaumaksi he laskivat neljästä näytteestä keskimäärin $3,8 \pm 0,5$, mikä heijastelee maankuoren normaalia Th/U isotooppijakautaa 3,6–3,8.

Opaalinäytteet voi myös puhdistaa kalsiitin ja pinnallisen detritaalisen torium-kontaminaation poistamiseksi liottamalla niitä kuumassa suolahapossa (Neymark *et al.* 2000) – käsittely ei vaikuttanut näytteistä mitattuihin U–Th–Pb -isotooppisysteemeihin, mutta poisti suurimman osan detritaaliseksi tulkituista toriumista ja lyijystä. He totesivat opaalin kestävän huomattavan hyvin lyhytaikaista altistumista happokäsittelylle ilman merkittävää uraanin tai sen hajoamistuotteiden menettämistä. Mainittakoon, että toriumin liukenevuus suolahappoon riippuu siitä, esiintyykö se dioksidina (ThO_2) vai jossakin muussa molekyylissä – dioksidina se ei liukene kuin konsentroituun rikkihappoon. Uraani liukenee suolahappoon, muttei erityisen nopeasti.

Vääriin oletuksiin liittyvät virheet

Kalliotaidetta peittävien kivikalvojen tapauksessa looginen ajoitustulosten sarja kalvon eri

kerroksista tukee olettamusta suljetusta systeemistä ja siitä, ettei uraania ole esimerkiksi episodisesti huuhtoutunut pois jossakin kalvon kehittymisen vaiheessa. Tästä syystä on tärkeää tutkia kalvoa kerroksellisesti – jos maalausta peittävän massan analysoi liuotettuna niin, että kaikki kerrokset sekoittuvat keskenään, saadaan ensinnäkin epätarkka ikäystulos joka on jotain ääripäiden väliltä, ja toisaalta menetetään tietoa siitä, onko ”sarja” eheä niin, että maalausta lähinnä oleva osuus antaisi vanhimman tuloksen ja uloin kerros nuorimman.

Koska mahdollisimman suuri pitoisuus tutkittavaa ainetta antaa mahdollisimman tarkan laskennallisen tuloksen massaspektrometrillä, suurempi näytekoke olisi sen kannalta parempi vaihtoehto kuin mahdollisimman suuri spatiaalinen tarkkuus pienemmällä näytekoolla. Siksi näytteenottostrategia, jossa pyritään optimoimaan tulosten tarkkuus näiltä molemmilta näkökannoilta, antaa tieteellisesti käyttökelpoisimmat tulokset (Dorale *et al.* 2007). Suoraa laserablaatiota (eli atomien irrottamista näytteestä laserin avulla) massaspektrometrin kanssa käytettäessä näytteenoton spatiaalinen tarkkuus on äärimmäisen hyvä, mutta laserin parametreja voidaan joutua säätämään mahdollisimman suuren ^{230}Th -saannon saamiseksi mittauskohdasta – etenkin nuorista ja vähäuraanisista näytteistä. Tämä tarkoittaa suurempaa – leveämpää ja/tai syvempää – laserin aiheuttamaa ”kraateria” näytteeseen.

Kallio- ja luolamaalausten ajoituksiin saattaa vaikuttaa myös se, ettemme tiedä, kuinka suuri viive tarkalleen maalauksen tekemisestä on kulunut siihen, kun kivikalvo on alkanut kertyä maalauksen päälle (Pike *et al.* 2012). Lisäksi uranyyli vesiliukoisena ja helposti mobilisoituvana saattaa myös huuhtoutua matriisista pois kalvon alkuperäisen muodostumisen jälkeen, mikäli kalvo on huonosti kiteytynyt ja huokoinen. Suomessa kalliotaiteen osalta voi tosin ehkä arvioida, ettei maaliaines olisi selvinnyt ulkoilmassa kovin kauaa ilman nopeasti muodostuvan suojaavan kivikalvon vaikutusta.

Silloin, kun ajoitetaan 30 000 vuotta vanhempia kohteita on $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -ajoituksissa syytä ottaa huomioon sarjan lähtönuklidin ^{238}U :n määrä (Ivanovich, Latham ja Ku 1992). Näin huomioidaan se ^{234}U -isotoopin määrä, jota on ehtinyt syntyä näytteeseen lisää alkuperäisen kertymän jälkeen. Tämän ikäisessä kohteessa näyte vaikuttaisi muuten nuoremmalta kuin se todellisuudessa on, sillä ^{234}U :n sisäänkasvamisen emonuklidista aiheuttaisi vääristyneen $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ suhteen. Nuoremmissa kohteissa ^{234}U :n sisäänkasvamisen vaikutus on kuitenkin häviävän vähäinen ^{238}U :n pitkän puoliintumisaajan johdosta.

Analyysilaitteistoon liittyvät virheet

ICP-massaspektrometrilla esiintyy statistisen laskentavirheen ohella laitekohtaisia häiriöitä, jotka voidaan jakaa spektraalisiin ja ei-spektraalisiin. Spektraalisia häiriöitä aiheuttavat 1) isobaarit, eli massaltaan samanlaiset isotoopit kuin tutkittava isotooppi, 2) plasmakaasun ja näytemateriaalin muodostamat moniatomiset yhdistelmämolekyylit, jotka ovat massaltaan samoja kuin tutkittava isotooppi, ja 3) kaksoisvarautuneet ionit – esimerkiksi $^{126}\text{Ba}^{2+}$ voi häiritä $^{66}\text{Zn}^{+}$ määrittystä, sillä niiden massa/varaussuhde on sama (126/2 vs. 66/1) (Virkanen 2007).

Spektrin piikit noudattavat normaalijaukaumaa, eivätkä kerry täsmällisen binäärisesti, kuten ideaalimaailmassa tapahtuisi. Siksi erittäin suuripitoisuksisen alkuaineen piikki voi ”häntiä” (*tailing*) läheisten pienien pitoisuuksien piikkien päälle, jolloin tarkka mitattavien isotooppien osumien määrä hämärtyy. U-Th-ajoittamisessa tätä ongelmaa voi aiheutua hajoamissarjojen lähtönuklidien (^{238}U , ^{235}U ja ^{232}Th) suurista esiintymismääristä luonnonolosuhteissa verrattuna tytärnuklideihin ^{234}U ja ^{230}Th (Hou 2011).

U-Th-ajoittamisessa käytetyillä isotoopeilla ei ole häiritseviä isobaareja, mutta niiden määrittystä häiritseviä polyatomisia ioneja on lueteltu taulukossa 2. Argon (Ar) tulee näihin atomeihin massaspektrometrissä yleisesti kantajakaasuna käytetystä argonkaasusta. Esimerkiksi neptuniumin, radonin, elohopean ja platinan poistaminen näytteistä vähentäisi häiriöitä.

Nuklidi	Häiritsevät samanmassaiset molekyylit, joita voi syntyä massaspektrometrissa
^{238}U	$^{237}\text{Np}^1\text{H} / ^{12}\text{C}^{226}\text{Ra} / ^{40}\text{Ar}^{198}\text{Hg} / ^{40}\text{Ar}^{198}\text{Pt} / ^{36}\text{Ar}^{202}\text{Hg}$
^{235}U	$^{234}\text{U}^1\text{H} / ^{40}\text{Ar}^{195}\text{Pt}$
^{234}U	$^{232}\text{Th}^1\text{H}_2 / ^{40}\text{Ar}^{194}\text{Pt}$
^{232}Th	$^{231}\text{Pa}^1\text{H} / ^{40}\text{Ar}^{192}\text{Os} / ^{40}\text{Ar}^{192}\text{Pt}$
^{230}Th	$^{229}\text{Th}^1\text{H} / ^{40}\text{Ar}^{190}\text{Os} / ^{36}\text{Ar}^{194}\text{Pt}$

Taulukko 2: U-Th-ajoittamista häiritsevät polyatomiset molekyylit Lehdon ja Houn (2011) mukaan.

Moniatomisten molekyyliden vaikutusta voidaan korjata tehokkaasti törmäyskammiolla, jossa fyysisesti suuremmat atomit törmäävät suuremmalla todennäköisyydellä kuin yksiatomiset analyytit törmäyskaasuun. Törmäyksen vaikutuksesta moniatomisten atomien kineettinen energia vähenee, jolloin ne ohjautuvat sivuun ja ajautuvat kaasuvirran mukana pois kammiosta. Myös plasman tuottamien oksidien ja kaksoisvarautuneiden ionien määrää voi optimoida mahdollisimman vähäiseksi plasmasoihdun maadoituksella ja mittaamalla hiukan alle maksimiherkkyysolosuhteiden.

Laitteille on määritelty analyyttikohtainen havaitsemisraja, joka on minimipitoisuus (yleensä ppm

tai ppb) tutkittavaa alkuainetta, jonka laite havaitsee luotettavalla tarkkuudella. Mitä enemmän isotooppia saadaan laitteeseen kustakin mittaustapahtumasta, esimerkiksi laserablaation tapauksessa laserin irrottamasta ”kraaterista”, sitä pienemmäksi mittausvirhe saadaan. Laseria voidaan joutua siksi säätämään suurempitehoiseksi (syvempi kraateri) tai sen sädettä suuremmaksi (halkaisijaltaan suurempi kraateri), jotta analyysi voidaan tehdä paremmalla tarkkuudella silloin, kun analysoitavaa isotooppia on näytteessä hyvin pieniä pitoisuuksia. U-Th-ajoituksessa tällainen isotooppi on erityisesti ^{230}Th silloin, kun se on tullut näytteeseen lähinnä radiogeenisesti. Kuitenkin myös ^{234}U muodostaa niin pienen osuuden luonnon uraanista, että sen määrä voi jäädä havaitsemisrajan alle.

Ei-spektraalisia häiriöitä kutsutaan usein matriisihäiriöiksi. Niitä voi syntyä kolmessa eri prosessissa tai paikassa: sumutus, plasma ja väliosa-ionilinssistö. Sumutus kuuluu liuoksesta tehtävään analyysiin, jossa analysoitava neste ja kalibrointineste voivat poiketa toisistaan ominaisuuksiltaan (Virkanen 2007). Kiinteästä aineesta tehtävässä laserablaatiossa vastaava virhetekijä olisi se, että käytetty kalibrointinäyte ei vastaa tutkittavaa näytettä kemiallisesti ja fyysisesti – opaalia analysoidessa paras kalibrointinäyte olisi ominaisuuksiltaan vastaava opaali, jossa on tunnettuja pitoisuuksia tutkittavia alkuaineita.

Kalibraatiolla varmistetaan se, että laitteen mittamat massat vastaavat spektristä luettavia piikkien paikkoja, ja voidaan arvioida saantoa (kuinka suuren osuuden todellisesta pitoisuudesta tutkittavaa alkuainetta laite mittaa). Esimerkiksi toriumin saannon arvioimiseksi voidaan käyttää luonnossa esiintymätöntä ^{229}Th -isotooppia. Nuklidia lisätään tunnettu määrä näytteeseen (*spiking*), jolloin analyysissa voidaan laskea havaittu ja havaitsematta jäänyt määrä, ja korjata sen perusteella myös tutkittavan ^{230}Th -isotoopin saantoa eksaktimmaksi.

Plasmassa tapahtuvat häiriöt aiheutuvat mittaustarkkuuden vähenemistä, ja niitä aiheuttavat erityisesti ionisaatiopotentiaaliltaan yli 8 eV alkuaineet. Sekä pii, happi että monet opaalisissa tavattavat hivenalkuaineet alumiinia ja rautaa lukuunottamatta ovat tällaisia. Linssistössä aiheutuvat häiriöt johtuvat samanvarauksellisten ionien toisiaan hylkivästä vaikutuksesta, ja korostuvat, jos matriisi koostuu erityisesti raskaista alkuaineista (Virkanen 2007) – tämä taas ei pidä paikkaansa opaalin tapauksessa, sillä pii ja happi ovat hyvin keveitä alkuaineita (happi on järjestysluvultaan eli protonimäärältään vain 8 ja pii 14, vrt. esim. uraani 92).

Pienenä kuriositeetinomaisena lisänä mainittakoon, että Perkins, Pearce ja Jeffries (1992) ovat havainneet silikaattien LA-ICP-MS-analysointia tutkiessaan stabiilin signaalin saamisen kestävän

vaaleissa (happamissa) lasimatriiseissa kauemmin kuin tummissa (emäksisissä tai ultraemäksisissä).

4 SILIKASILAUKSISTA

Piidioksidi voi esiintyä luonnossa kiteisenä kvartsina (SiO_2) tai amorfisena silikana eli opaalina ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Kiteisissä mineraaleissa atomit ovat järjestyneet jaksollisesti jonkin kidejärjestelmän mukaisesti, kun taas amorfisissa aineissa ne ovat järjestäytymättöminä. Kiteisellä kvartsilla esiintyy useita erilaisia kiderakenteita, eli polymorfeja. Amorfisia piidioksidin esiintymismuotoja luonnossa ovat esimerkiksi jalo-opaalit ja kivipintoja paikoin peittävät silikasilaukset*.

Amorfinen silika on piidioksidin ja veden muodostama kiinteä piihappogeeli. Se ei ole varsinaisesti mineraali, koska sillä ei ole säännöllistä kiderakennetta. Vettä siinä on tavallisesti muutamasta prosentista yli kolmeenkymmeneen, mutta se voi myös kuivua kokonaan. Suomen vanhassa peruskalliossa ei esiinny opaalia, sillä ajan kuluessa se kiteytyy lopulta kvartsiksi. Sitä löytyy kuitenkin geologisesta perspektiivistä ”nuorina” saostumina esimerkiksi raontäytteinä, lohcareiden alapinnoilla ja kalliomaalausten päälle kertyneissä pintasilauksissa (Öhman 2018.)

Amorfinen silika poikkeaa jonkin verran fysikaalisilta ominaisuuksiltaan kvartsista, vaikka kemiallisesti ne eroavatkin toisistaan vain amorfisen silikan kiderakennettomuuden ja siihen sitoutuneen veden osalta. Opaalin kovuus on geologiassa käytetyllä Mohsin asteikolla n. $5\frac{1}{2}$ – $6\frac{1}{2}$, kun kiteisen kvartsin kovuus on 7 – eli se on hiukan kovempaa. Amorfisen silikan ominaispaino vaihtelee välillä 1.99 – 2.25 g/cm^3 , kvartsin ollessa tiheämpää (2.65 – 2.66 g/cm^3). Kvartsin *band gap*, eli energiaero sen elektronikuorten välillä, on 9.65 eV , amorfisen noin 9.0 eV . Molemmat kuitenkin murtuvat simpukkamaisesti – jokainen Suomessa kivitutkimusta tutkinut arkeologi tunnistaa tämän tyypillisen murtumistavan ihmisen työstimistä kvartsiesineistä, ytimistä ja iskoksista.

Vaikka kivisilaukset ovat usein yhteydessä kivipintojen rapautumiskerroksiin, ne erottaa rapautumiskuorista silausten selkeästi kasvavan luonteen vuoksi. Myös rapautumiskerokset voivat näyttäytyä ”kuorena” muuttumattoman kiviaineksen päällä, mutta niiden syntymekanismi on

* Englanninkielisessä kirjallisuudessa silikasilauksille on paljon vaihtoehtoisia nimityksiä, eikä termistö vaikuta vakiintuneen. *Silica glaze, amorphous silica coatings, opal-A speleothems, silica (bio)speleothems...* Käytän itse suomenkielisessä kirjallisuudessa tähän mennessä käytettyjä nimityksiä silikakalvo ja silikasilaus, minkä lisäksi olen kääntänyt R.I. Dornin (1998) kirjassaan määrittelemän yleistermin ”*rock coatings*” kivikalvoiksi tai kivisilauksiksi.

nimenä mukaisesti alkuperäisen kiviaineksen rapautuminen, jolloin ne menettävät esimerkiksi kaliumia, piitä, magnesiumia ja kalsiumia liukenemalla, mutta saattavat kerätä rautaa (Dixon *et al.* 2002). Silaus puolestaan kertyy kiven päälle ylempää tai tyystin muualta kulkeutuneesta aineksesta. Monesti samassa kalliossa voidaankin havaita molemmat ilmiöt – rapautumiskerrosta voi esiintyä kivilauksen yläpuolella osana samaa geologista jatkumoa, tai kokonaan erillisenä ilmiönä.

Dornin (1998) mukaan silikakalvot ovat yleensä valkoisia tai oransseja, kvartsimaisesti kiiltäviä ja pääasiallisesti amorfisesta silikasta koostuvia kivilauksia, joihin usein liittyy myös rautaa (Fe) ja alumiinia (Al). Alumiinisilaukset muistuttavat silikakalvoja ulkoasultaan, mutta kemiallisesti tarkasteltuna niissä on enemmän alumiinioksidaa kuin silikaa tai raudan oksidaa. Silaukset ovat tyypillisesti massamaisia, mutta niiden ilmiö saattaa olla myös fragmentaarinen – etenkin, jos ne ovat syntyneet ilman ja jäätiköiden kuljettamista silikapitoisista kiinteistä partikkeleista (Dixon *et al.* 2002: 227) sen sijaan, että olisivat saostuneet veden kuljettamasta liukoisesta materiaalista.

Silikasilaukset ovat eräitä maanpinnan yleisimmistä kivilauksista, ja niitä löytyy hyvin erilaisista geologisista olosuhteista; Etelänavan kylmistä ja kuivista erämaista aina kosteisiin, trooppisiin ympäristöihin. Mikrometriskaalalla tarkasteltuna silauksien tekstuuri vaikuttaa usein massamaiselta ja keskenään samantyyppiseltä, mutta nanometriskaalassa erilaisten silausten välillä voidaan nähdä rakenteellisia eroja (Langworthy, Krinsley & Dorn 2010). Silikasilauksia muodostuu myös yleisesti stabiilien kvartsiittien ja hiekkakivien pinnoille (Watchman 1990).

Kinnunen ja Ikonen (1991) ovat tutkineet pioneerityönä Suomessa esiintyviä opaalisaostumia. He havaitsivat silikakalvojen koostuvan erittäin ohuista, keskimäärin vain 0.5 µm paksuista kerroksista tyyppin A opaalia eli hyaliittia. Lyhytaaltoisessa ultraviolettivalossa materiaali fluoresoi vihreänä, mikä kertoo siihen hivenaineksi jääneestä uraanista – lupaava merkki uraanisarja-ajoittamisen kannalta. Kalvoihin oli jäänyt myös detritaalista materiaalia inklusioina ja mineralisoituneina orgaanisina jäänteinä, kuten ohuina juurina ja sienirihmastoina.

Silikasilauksen syntytavaksi Kinnunen ja Ikonen (1991) esittävät mallia, jossa veden haihtuessa episodisesti veden kuljettama silika ylisaturoituu ja saostuu kiven pinnalle mikrokerrokseksi. Soradepositoiden tapauksessa – opaalisaostumia muodostuu joskus myös sorajyvästen päälle pohjaveden pinnan tuntumassa – he totesivat silikakerroksen muodostumisen edellytykseksi sen, että kivessä oli huokoinen rakenne ja suuria onteloita, joihin silika pääsi kertymään. Kalliopinnoilla silausta esiintyy tyypillisesti paikoilla, joissa veden virtaus hidastuu, jotta silikan kertyminen on

mahdollista – nopean virtauksen mukana silika kulkeutuisi myös pois (esim. Dorn 1998).

Suomen kalliomaalausten päälle kertyneistä suojaavista silauksista opaaliksi on tunnistettu tähän mennessä ainakin Puumalan Syrjäsalmen, Ristiinan Astuvansalmen ja Mikkelin Uittamonsalmen kalliomaalausten pintasilaukset (esim. Kinnunen 1989). Kalliomaalauksista valtaosa on löytynyt eteläisestä ja itäisestä Suomesta – sattumaa tai ei, myös Suomen opaalisaostumien esiintyminen noudattaa Kinnusen ja Ikosen (1991) mukaan karkeasti ottaen samaa levinneisyyttä. Opaalia esiintyy erityisesti etelässä, kun kalliomaalauksien tärkein keskittymisalue on itäisten nykyisten ja muinaisten vesireittien varrella – mutta läntisen ja pohjoisen Suomen osalta voitaisiin ehkä tutkia, olisivatko opaalin saostumiselle ilmeisesti vähemmän otolliset olosuhteet voineet vaikuttaa kalliomaalausten säilyvyyteen, ja siksi nykyiseen jäljelle jääneiden maalausten levinneisyyteen.

Dorn (1998: 294) on luonut silikasilauksille luokittelujärjestelmän perustuen niiden kemialliseen koostumukseen ja rakenteeseen:

Tyyppi I. Homogeeninen amorfinen silikasilauk

Tyyppi II. Detritaalinen (*detrital-rich*) silikasilauk

Tyyppi III. Alumiini-rautapitoinen silikasilauk

Tyyppi IV. Alumiinipitoinen silikasilauk

Tyyppi V. Rautapitoinen silikasilauk

Tyyppi VI. Alumiinisilauk

Näistä tyyppi II on poikkeava alumiinin heterogeenisen jakautumisen johdosta – esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskoopin (*scanning electron microscope*, SEM) takaisinsirontakuvissa (*backscatter*) voidaan nähdä, että alumiini on konsentroitunut hajanaisesti. Siksi Tyyppi II eroaa tyypistä IV, vaikka niiden kemiallinen koostumus ja silika-alumiinioksidi-rautaoksidi-pitoisuudet vastaisivat muuten toisiaan.

Tyyppin II silauksesta voidaan arvella, että se on osittain tai kokonaan muodostunut detritaalista kiinteästä materiaalista liuoksesta saostumisen sijaan – alumiini on yleistä kivissä ja muussa detritaalisisessa materiaalissa, kuten toriumkin. Tällainen detritaalinen silaus soveltuu todennäköisesti huonosti uraanisarjamenetelmällä ajoittamiseen, koska liian suuri määrä detritaalista toriumia tekee radiogeenisesti syntyneen toriumin määrän arvioimisen vaikeaksi.

4.1 SILIKASILAUSTEN GEOKEMIAA

”Landscape geochemistry, partly born of the Russian school of soil science [...], offers a theoretical basis for interpreting the biogeochemical barriers that fix the constituents of rock coatings in one place. In general, barriers to movement of chemicals on rock surfaces may be a function of the following factors

$$\text{barriers} \sim f(I, j, ic, oc, w, p, wb, pH, Eh, ai, cs, t, i, s, v, d, pdm, mc \dots)$$

*where the conditions of **I** (lithology) and **j** (jointing) are acted upon by processes related to **ic** (inorganic coatings), **oc** (organic coatings), **w** (weathering processes), **p** (position, whether subaerial, crevice, exposed to soil), **wb** (water balance), **pH**, **Eh**, **ai** (input of airborne material), **cs** (composition of solutions exposed to rock), **t** (exposure time), **i** (insolation), **s** (slope, including role as a dust trap), **v** (adjacent vegetation), **d** (natural disturbances that do not erode), **pdm** (post-depositional modification), **mc** (microbial community) and other agents such as anthropogenic activities (...).”*

R.I. Dorn (1998): Rock coatings, s. 336.

Suomesta löydetty kalliomaalaukset on yleensä tehty ympäristöstä selkeästi erottuviin, veden ääressä tai läheisyydessä oleviin vaaleisiin kalliopintoihin ja lohkkareisiin (Lahelma 2008: 38). Vaalea kiviaines kertoo geologisin termein felsisydestä, eli keveistä alkuaineista – felsisissä kallioissa on yleensä paljon kvartsin ja maasälpien kaltaisia keveistä alkuaineista koostuvia kivilajeja, ja vain vähän mafisia eli tummia, raskaampia mineraaleja. Vaaleasta kivitaustasta punainen väri erottuu hyvin – mutta voi myös olla, että ne olisivat vain säilyttäneet maalaukset mafisia kallioita paremmin, koska ylempää kalliosta veden mukana liennut aines olisi ollut silikapitoista, ja mahdollistanut siksi ehkä kalvon nopean kertymisen maalauksen suojaksi.

Liukeneva kiviaines	Kemiallinen kaava	Liukenevuus	Tärkeimmät liuenneet tuotteet
Kvartsi, opaali	SiO ₂ (tai SiO ₂ · nH ₂ O)	keskivahva	Si(OH) ₄
Maasälvät	plagioklaasi (NaAlSi ₃ O ₈), anortiitti (CaAl ₂ Si ₂ O ₈); kalimaasälpä (KAlSi ₃ O ₈)	heikko	HCO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , N ⁺ , K ⁺ , UO ₂ ²⁺

Taulukko 3: Piidioksidin ja maasälpien liukenevuus luonnossa ja tärkeimmät liuenneet spesiekit (muokattu lähteestä Fairchild & Baker 2012: 165) – huomaa uranyyli-ioni maasälpjen tärkeimmissä tuotteissa!

Silikasilausta syntyy laboratorio-olosuhteissa myös ilman ympäristön biomassan vaikutusta, joten

todennäköisesti veteen liuenneen aineksen saostuminen haihtumisen aiheuttamana on uskottava primäärinen selitysmalli: silikaa kuljettavan veden haihtuessa se muuttuu emäksisemmäksi, jolloin se jää kiven pintaan piihappogeelinä, joka kuivuessaan kovettuu amorfiseksi silikaksi. Toisaalta mm. sekä Langworthyn, Krinsleyn ja Dornin (2010) että Vidal Romanin *et al.* (2010) mukaan pii on luonnonoloissa emäksisemmissä olosuhteissa myös liukoisempaa – riippunee siis kertymis- ja kovettumisprosessin nopeudesta, liuottaako kalvoa kerryttävä vesi samalla myös alla olevaa vanhempaa kalvoa muuttuessaan emäksisemmäksi, ja aiheuttaako tämä esimerkiksi silauksen ”valumista”. Toisaalta vesi on tässä vaiheessa jo valmiiksi ylikylläistä silikasta.

Laboratorio-olosuhteissa silikan voimistuva liukenevuus huoneenlämpöiseen veteen emäksisissä, yli pH 8 olosuhteissa johtuu H_3SiO_4 -ionien ilmestymisestä liuokseen, jossa ennestään on lähinnä $\text{Si}(\text{OH})_4$ ioneja tasapainotilassa kiinteän faasin kanssa (Alexander, Heston & Iler 1954).

Havaijilla tutkittiin amorfisten silikakalvojen muodostumista tuoreisiin basaltteihin, ja havaittiin, että keskimäärin 1-5 μm vuodessa kertyvistä kalvoista alkoi jo kahdeksan päivän kuluttua olla merkkejä – mutta yhtenäisen, selkeän kalvon kertymiseen kului ainakin vuosi. Kalvojen rakenne viittasi sekä ulkopuolelta tulleeseen kertymiseen että *in situ* tapahtuvaan materiaalin liikkumiseen. Silausten kattavuus vaihteli niiden iän, ilmaston, pintatekstuurin ja ympäristön happamuuden mukaan – ja sellaiset silaukset, jotka muodostuivat vulkaanisten kaasujen vaikutuksesta happamissa olosuhteissa, olivat kemiallisesti puhtaampia kuin emäksisemmissä olosuhteissa syntyneet, joissa oli piidioksidin lisäksi merkittäviä määriä myös rautaa ja alumiinia (Chemtob & Rossman 2014).

Opaalia esiintyy halkeamissa ja raontäytteinä erityisesti ”happamien” (yli 66 % piidioksidia) kivilajien yhteydessä – graniittien, kvartsiittien ja kvartsijuonien. Graniittien yhteydessä tavatuissa opaalesiintymissä on lisäksi usein vähäisemmissä määrin alumiinia (Al), kalsiumia (Ca), rautaa (Fe), magnesiumia (Mg), natriumia (Na), kaliumia (K), klooria (Cl) ja titaania (Ti), sekä biogeenista eli orgaanisperäistä ainesta kuten rikkiä (S) ja hiiltä (C) (Vidal Romaní *et al.* 2010).

Tutkiessaan uraanin pidättymistä opaaliin Schindler *et al.* (2017) havaitsivat opaalia muodostuvan mahdollisella ydinjätteen loppusijoituspaikalla betonin ja silikapitoisen isäntäkiven väliin. Betonin kemialliset muutokset johtivat pitkäikäisiin hyperemäksisiin liuoksiin (pH yli 10.5) jotka liuottivat piitä isäntäkivestä, neutraloituivat lopulta alle pH 9 happamuuteen ja saostivat kalsiumia ja opaalia veden kulkureitille. Ludwig ja Paces (2002) puolestaan erottivat ohuthienäytteistä kaksi kehitysvaihetta amorfisen silikan muodostumisessa laavatunneleihin: alkuvaiheessa syntyi

silikasilausta, loppuvaiheessa kalsiittia ja monohydrokalsiittia, joka täytti opaalin huokokset.

Amorfisen silikan saostumisen yhteydessä on lähes aina läsnä erilaisia mikro-organismeja, riippumatta siitä, saostuuko se epäorgaanisesti vai biogeenisesti. Alumiinioksidit ja lisäksi rauta ovat tärkeitä komponentteja kaikissa Dornin (1998) silikakalvotyypeissä tyyppiä I (homogeeninen amorfinen silikasilaus) lukuunottamatta, ja bakteeritoiminnan vaikutusta raudan ja alumiinin kersaostumiseen silikan kanssa on tutkittu paljon. Dorn ehdottaakin, että silikasilaustyyppien II-V välistä kemiallista heterogeenisyyttä voisi selittää mm. niiden erilaisella bakteeripitoisuudella – ja mahdollisesti orgaanista alkuperää olevat fosfori ja kalium, joita monesti löydetään silikakalvoista jotakin prosentteja, voisivat myös kieliä osaltaan mikrobien vaikutuksesta.

Dorn (1998) ei kuitenkaan näe mikrobitoimintaa välttämättömänä edellytyksenä silikasilausten kehittymiselle, sillä tutkimuksissaan hän on löytänyt vain vähän silaukseen jääneitä fossiloituneita mikro-organismeja. Epäorgaaninen saostumismalli haihtuvasta liuoksesta soveltuukin hyvin tyyppin I silausten synnyn teoriaksi, sillä niiden homogeeninen kemiallinen rakenne selittyy hyvin liuoksesta saostumisella. Dorn kuitenkin argumentoi, että kalvotyypeissä II-VI alumiinin ja raudan määrän selittämiseksi on harkittava myös muita mahdollisia käynnissä olleita prosesseja.

Langworthyn, Krinsleyn ja Dornin (2010) havaintojen mukaan silauksen synty alkaakin monissa tapauksissa kasteen tai huurteen vaikutuksesta liuenneista $\text{Al}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{2+}$ -komplekseista, jotka vesifilmin paksuuden ylittäessä 20–70 nm (joka vastaa silikan osittaisen ja kokonaisen kostumisen, eng. *wetting*, rajatilaa) alkavat filmin metastabiilin pinnan häiriintyessä muodostaa silikasilauksissa tavattavia ”pyörylöitä”, ja tämä sysäisi alkuun silauksen kertymisen alkamisen. Kalvon kertyminen edellyttäisi riittävän ”lempeää” (*gentle*) kosteutta, joka ei ylitä tätä n. 70 nm luokkaa, ja kalvon kertyminen kiven pinnalle helpottuisi, kun ensimmäinen kerros olisi ehtinyt syntyä uusien pohjaksi. Toisaalta Ilerin (1973) mukaan pienikin määrä amorfisen silikan pintaan absorboitunutta alumiinia voi vähentää silikan liukenevuutta, mahdollisesti estämällä liukenemista katalysoivien hydroksyyli-ionien pääsyä vuorovaikuttamaan silikan kanssa.

Raudan läsnäoloa kalvoissa voidaan selittää mm. alumiini-rauta(III)-hydroksin hautautumisella ja rautaoksidien sitoutumisella rauta-happi-piisidoksilla silikaan. Muiden hivenaineiden Dorn (1998) epäilee liittyvän enimmäkseen niiden pääkomponentteihin piihin, rautaan ja alumiiniin. Kalsiumin (CaO) määrä silauksissa vaihtelee, mutta läsnäollessaan se saattaa osallistua kalvon syntymiseen edistämällä silikan hyytymistä. Rauta ja alumiini voivat absorboida orgaanisia ja epäorgaanisia

fosfaatteja, ja fosfaattien esiintyminen silauksissa korreloikin positiivisesti raudan ja alumiinin määrän kanssa. Tämä absorbaatio voimistuu pH:n muuttuessa emäksisemmäksi, mikä osaltaan käy yksiin myös Chemtobin ja Rossmanin (2014) tulosten kanssa, joissa hapan ympäristö korreloi kemiallisesti ”puhtaamman” silikan kanssa.

Näiden kemiallisten prosessien ohella silauksiin saattaa päätyä myös biogeenisiä tai detritaalisia alkuaineita, esimerkiksi pölyn tai sulavan lumen mukana. Paitsi saostumalla virtaavasta vedestä, silikasilauksia voi syntyä myös pelkän korkean (80–90 %) ilmankosteuden vaikutuksesta *in situ* pölystä ja muusta silikapitoisesta detrituksesta – seikka, jota pidetään kiinnostavana mm. Marsin silikasilausten mahdollisten syntyprosessien ymmärtämisen kannalta (Dorn 2012).

4.2 BIOLOGISET AGENTIT - LITOBIONTIT

Litobionteilla* tarkoitetaan kiven pinnalla, raoissa, huokosissa tai irtokivien alla eläviä organismeja. Erilaiset jäkälät, sammaleet, punkit, levät ja bakteerit voivat osaltaan osallistua epäorgaanisen kivilauksen muodostumiseen tai rapauttaa sitä. Ne voivat myös vaikuttaa alkuaineiden kulkeutumiseen rikastamalla esimerkiksi nitraatteja tai metalleja – mm. Suomessa yleiset piilevät nimensä mukaisesti keräävät piitä rakenteeseensa. Erilaiset litobionttien muodostamat kiviä päällystävät biofilmit (alle 1 mm), tai jopa paksummat biokuoret, voidaan mieltää myös itsessään Dornin (1998) mukaan kivilauksiksi (*rock coatings*). Ne voivat muodostaa osan silauksesta, olla ainoa silaus, syövyttää olemassaolevaa silausta tai muodostaa uutta epäorgaanista silausta.

Alan kirjallisuudessa litobiontit jaetaan ryhmiin sen mukaan, elävätkö ne kiven pinnalla (epiliittiset), irtokivien alla (hypoliittiset) vai kiven sisällä (endoliittiset). Endoliittiset litobiontit jaetaan vielä kahteen pääryhmään sen perusteella, elävätkö ne avoimissa halkeamissa ja koloissa (koloendoliittiset, englanniksi *chasmoendoliths*) vai kokonaan kiven sisällä (kryptoendoliittiset). Lisäksi sellaiset organismit, jotka kaivavat aktiivisesti itselleen kolon kiveen ovat euendoliittisiä (Golubic, Friedmann & Schneiner 1981).

*Litobiontti-sanaa ei tietääkseni ole käytetty suomenkielisessä kirjallisuudessa, mutta en paljoa suomenkielistä aiheesta löytänyt. Päätin lopulta käyttää englanninkielisestä termistä lithobionts suoraan käännettyä lainasanaa. Kumpikin sanan komponenteista on jo käytössä suomen kielessä (esim. litosfääri, tai asido- ja alkalibiontit). ”Lito” (kreik. lithos) viittaa yksinkertaisesti kiveen, ja ”biontti” pitää sisällään koko tiettyssä ympäristössä elävien elämänmuotojen kirjjon.

Biogeenisen syntyvän osuutta itse silikasaostumien kertymisessä on tutkittu viime vuosina kiihtyvällä tahdilla. Silausten synty edellyttää piin liukenemista, mutta esimerkiksi graniittisten ympäristöjen tyypillisellä pH-alueella (~5, esim. Vidal Romaní *et al.* 2010) se on hyvin vähäistä. Biokemiallinen rapautuminen bakteerien, levien, sienien ja jäkälien synnyttämien orgaanisten happojen vaikutuksesta kuitenkin liuottaa piitä tehokkaasti laajalla (~2.0–8.5) pH-alueella, ja nostaa jopa normaalisti niukkaliukoisien kiteytyneen kvartsin liukoisuutta merkittävästi. Tällä voi olla vaikutusta sekä silausten syntyyn, että niiden mahdolliseen rapautumiseen.

Erityisesti jäkälillä on sekä fysikaalisesti ja kemiallisesti voimakas rapauttava vaikutus niiden erittämien jäkälähappojen kelatoivan vaikutuksen vuoksi, mutta myös bakteerit ja sienet tuottavat orgaanisia happoja – pääasiassa oksalaatteja – joilla on samankaltainen kvartsin liukoisuutta voimistava vaikutus. Toisaalta opaalisilaukset voivat syntyä paitsi ei-biologisesti ylisaturaation vaikutuksesta veden haihtuessa, myös biogeenisesti joidenkin litobionttien vaikutuksesta. Nämä silaukset voivat olla tekstuuriltaan joko huokoisia tai massiivisia – yleisin tyyppi etenkin nuorissa saostumissa on huokoinen, kun taas vanhat ja suuret muodostelmat tapaavat olla verrattain massiivisia. Niissä oleva huokoisuus on täyttynyt uudelleen liuenneella ja kovettuneella opaalilla. Mikrolitobiontit voivat pidättää piitä joko tukemalla syntyneitä kiinteitä opaaliklasteja paikalleen kiven pinnalla, tai sitomalla piitä rakenteeseensa (Vidal Romaní *et al.* 2010).

Paitsi kivisilausten synnyssä ja säilymisessä, erilaisilla litobionteilla – kuten esimerkiksi kaikkialla maankuorella läsnä olevilla bakteereilla – saattaa olla roolinsa myös kalvojen morfologisen rakenteen ja kemiallisen koostumuksen kannalta. Ne saattavat vaikuttaa mm. tiettyjä metalleja suosivana kerääntymisenä saostuneiden silausten matriisiin (López-Martínez *et al.* 2016). Tällaisia mikrobitoiminnan välityksellä syntyneitä, tai sen muokkaamia, amorfisen silikan luolasaostumia kutsutaan usein *biospeleothems*-sanalla. Suora käänös ”biotippukivet” on terminä kömpelö, ja vaikka *speleothems* yleensä käännetäänkin suomessa tippukiviksi, termillä kuvataan yleiskielessä usein nimenomaan kartiomaisia stalagmiitteja ja stalaktiitteja. ”Opaalin biosaostumat” tai esimerkiksi ”biogeeniset silikasaostumat” voisivat toimia siksi paremmin tässä yhteydessä.

Kuten aiemmin olemme jo todenneet, silikasilauksia voi syntyä myös täysin epäorgaanisesti laboratorio-olosuhteissa – biogeenisesti syntynyt osuus, ja toisaalta litobionttien kalvoa rapauttava vaikutus, lienevätkin kokonaisuudessaan yhtä kompleksisia ja paikallisista olosuhteista riippuvia ilmiöitä kuin liki kaikki luonnon biogeokemialliset prosessit; kaikki vaikuttaa kaikkeen.

Venezuelassa tällaisia biogeenisiä silikasaostumia tutkittaessa on kaiken lisäksi havaittu, että saostumien ominaisuudet myös muuttuivat ajan myötä – niiden väri vaihtui valkoisesta keltaisemmaksi, ja niiden kovuus muuttui (Lundberg, Brewer-Carias & McFarlane 2018).

Yksinkertaisuuden vuoksi voi olla tarpeen tarkastella litobiontteja niiden silikaa saostavien ja keräävien, ja toisaalta liuottavien ominaisuuksien kannalta. Aiemmin mainittujen piilevien (*diatoms*) lisäksi jotkin keltalevät (*xanthophytes*) ja eräät muutkin levät (*silicoflagellates*), jotkin alkueläimistä (*radiolarians*), juurieläimistä (*actinopods*) ja kasveista, kuten ruohot, saniaiset, piparjuuri, jotkin puut ja kukat, eräät pesusienet, hyönteiset, bakteerit ja sienet keräävät piitä (Trevors 1997). Arkeologeille tämä eräiden kasvien rakenteeseensa sisällyttämä pii (puhutaan ”fytoliiteista”) saattaa olla tuttu ilmiö kasvien hienontamiseen käytettyjen kiviesineiden pintaan toisinaan jääneenä silikakerroksena.

Vidal Romaní *et al.* (2010) korostavat erityisesti bakteeritoiminnan vaikutusta silausten syntyyn tarvittavan silikan liuottamisessa. Syntyneen piihappogeelin kovettuessa se muodostaa huokoisen silauspinnan, johon jää helposti vettä, mikä puolestaan mahdollistaa monenlaisten litobionttien selviytymisen. Ajan myötä ne muokkaavat kalvon rakennetta, tai jopa hautautuvat siihen kokonaan. Piilevät käyttävät veteen liuennutta piihappogeeliä rakenteessaan, ja voivat siksi kerätä silaukseen piitä virtaavasta vedestä omaan käyttöönsä – ja myöhemmin ne voivat hajota tai hautautua osaksi kalvoa. Kalvon muodostumissyklin loppuvaiheessa silauksen pinnalla voi elää väliaikaisesti punkkeja ja monisukasmatoja, jotka hyötyvät sen jäännöskosteudesta ja orgaanisesta materiaalista.

Tässä syklin loppuvaiheessa jotkin litobiontit tuottavat sulfaattioksideja silausten yhteyteen – graniittisten kivien A-tyypin opaalisaostumissa niiden kasvun loppuvaiheeseen linkittyi mm. tunnusomaisten ”pörröisten” kipsikiteiden (*gypsum whiskers*, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) muodostuminen. Ilmiö tapahtui orgaanisen materiaalin hapettumisen myötä, kun maasälvistä liuennut kalsium yhdistyi orgaanista alkuperää olevan hapettuneen rikin eli sulfaatti-ionin (SO_4^{2-}) kanssa. Tämä reaktio kielii veden pH:n muutoksesta happamasta (n. 5) emäksiseksi (n. 10) silausten kasvusyklin loppuvaiheessa veden haihtuessa. Tähän syklin vaiheeseen linkittyi myös mikrobiotanttien ympäristön muutokseen reagoimisesta kertovia puolustautumisrakenteita, kuten itiöitä, liuskoittumista (*schists*) ja mikroeliöiden kaivautumista opaaliin (Vidal Romaní *et al.* 2010).

Mikrobitoiminta voi liuottaa piin ja alumiinin ohella kiviaineksesta myös muita alkuaineita, kuten kalsiumia, kaliumia, natriumia ja rautaa. Heinen ja Lauwers (1988) raportoivat litobionttien

liuottaneen kiviaineksesta erityisesti silikaa ja uraania radiaktiivisessa kuumassa lähteessä mikrobikolonisaation seurauksena. Litobiontit myös tuottavat kiveen orgaanisia alkuaineita, kuten rikkiä, fosforia ja hiiltä. Näistä alkuaineista muodostuu veden haihtuessa ylisaturaation johdosta erilaisia saostumia – opaalisilausten ohella mm. fulvohapoista muodostuneita pigotiittisilauksia (*pigotite* on heikosti organisoitunut humushapoista muodostunut mineraali, johon viitataan luolasaostumakirjallisuudessa paljon) ja erilaisia alumiini-silikafosfaatteja sekä kipsiä. Vidal Romaní *et al.* (2010) mukaan opaalisilaukset ovat kuitenkin silauksista tavallisimpia, ja niiden vuorovaikutussuhde litobionttien kanssa oli selkeimmin nähtävissä.

Dornin (1998) yhteen keräämien tutkimustulosten perusteella litobionttien tiedetään keräävän ainakin mangaania, rautaa, fosforia ja kalsiumia eri muodoissaan. Hänen mukaansa myös kivikalvon kerroksellinen rakenne tulkitaan usein todisteeksi biologisesta vaikutuksesta. Litobiontit kasvavat lähes aina paljon nopeammin kuin epäorgaaniset kivilaukset, ja jos niiden kasvu on otolliset olosuhteet, ne hallitsevat kiven pintaa. Epäorgaanisia kalvoja pääseekin syntymään vain(!) silloin, kun litobiontit eivät syystä tai toisesta pysty käyttämään koko kiven pintaa hyväkseen (Dorn 1998). Litobionttien keskinäisessä kilpailussa kasvuvauhti on merkittävä etu. Sammalet ja levät päihittävät vauhdissa jäkälät, ja jäkälät puolestaan voittavat mikrokoloniaaliset sienet. Toisaalta taas esimerkiksi epäorgaanisen kalvon saostumista tukevat mikrobit saattavat muuttaa mikroympäristöä kemiallisesti vähentääkseen näiden kilpailijoidensa kasvuedellytyksiä.

Vaikka silikasilaukset ovat eräs nopeimmin syntyviä epäorgaanisen kivikalvon tyyppejä, esimerkiksi sammalet ja putkilokasvit kasvavat paljon nopeammin, jos niiden kasvu on suotuisat olosuhteet. Niiden lisäksi jäkälät kasvavat tyypillisesti riittävän nopeasti tuhotakseen epäorgaanisia kalvoja ja myös rapautumiskuoria, joista se saavat rakennusaineensa. Jopa hitaasti kasvavat mikrokoloniaaliset sienet saattavat hallita kiven pintaa. Moni tekijä kuitenkin rajoittaa litobionttien mahdollisuutta kasvaa – esimerkiksi hypoliitit (kivien alla elävät biontit) pyrkivät elinpaikan valinnallaan suojautumaan lämpötilan, valon ja kosteuden muutoksilta. Litobiontit kilpailevat myös keskenään kasvutilasta ja resursseista, ja esimerkiksi etanat voivat syödä niitä. Lisäksi ympäristön alkuaineet, kuten mangaani, rauta ja arsenikki voivat ehkäistä litobionttien kasvua (Dorn 1998).

Dorn (1998) on kerännyt yhteen biogeografisia tekijöitä, jotka vaikuttavat erilaisten litobionttien esiintymiseen. Näihin kuuluvat ainakin kolonisaatio ja sarjat, joissa yhtä litobionttia seuraa jokin toinen, yhteisevoluutio, käytettävissä oleva tila, toisten eliöiden ravinnoksi joutuminen, valon määrä, tuulisuus, lämpötila, kosteuden määrä ja aika. Hän argumentoi, että näiden kontrolloivien

tekijöiden ymmärtäminen on tärkeää myös epäorgaanisten kivikalvojen levinneisyyden kannalta.

Monia litobiontteja voi tunnistaa silmämääräisesti mikroskoopin avulla niiden eliökunnan mukaan, mutta lajilleen tunnistaminen vaikuttaa edellyttävän usein geenipohjaista tutkimusta (esim. Zepeda Mendoza *et al.* 2016). Kuitenkin esimerkiksi syanobakteerit muodostavat tunnusomaisen kirkkaanvihreitä biofilmejä, jotka on suhteellisen helppo havaita paljaallakin silmällä, jos niitä on riittävästi. Jäkälät puolestaan ovat erikoinen eliöryhmä, jotka koostuvat kahdesta symbioottisesta komponentista – sienestä ja joko viherlevistä tai syanobakteereista. Levät tai syanobakteerit yhteyttävät itselleen ja sienelle sokereita energiaksi, ja sieni puolestaan jakaa niille mineraaleja, ja suojaa niitä kuivumiselta. Sieni ”osakas” on yleensä paljalla silmällä helposti jäkäläksi tunnistettava rykelmä ”palloja” tai lehtimäisiä ulokkeita.

Litobiontteja voidaan mahdollisesti käyttää ilmastonmuutoksesta tai aavikoitumisesta kertovina merkkeinä – ne ovat läsnä käytännössä kaikkialla maankuorella. Esimerkiksi Antarktiksien karussa ympäristössä syanobakteerit hallitsevat epiliittistä (kivien pinnalla elävää) lajistoa – mahdollisesti sen vuoksi, että ne sietävät monia muita eliöitä paremmin UV-säteilyä (Makhalanyane, Pointing & Cowan 2014). Myös Marsin kivikalvoja on pyritty tutkimaan siltä kannalta, onko niissä eliöiden jäämiä, tai olisiko niiden olemassaolo tai rakenne jo itsessään todiste elämän läsnäolosta planeetalla.

Joka tapauksessa, riippumatta litobionttien läsnäolosta, veden läsnäoloa pidetään välttämättömänä kivikalvojen – kuten rautafilmiin ja silikasilausten – muodostumisessa. Siksi Marsista tavattavat kivikalvot ovat herättäneet niin suurta mielenkiintoa – ne ovat suhteellisen helposti saavutettavissa ja tutkittavissa robottien (*rovers*) avulla, ja ne saattavat kertoa siitä, että planeetalla on vähintäänkin ollut joskus nestemäistä vettä kalvojen kehittymisen aikaan. Kalvot olisivat voineet myös säilöä todisteita mahdollisista silloin eläneistä litobionteista, samaan tapaan kuin Etelänavalla on säilynyt kiviä peittävässä silikakalvoissa ja rautafilmeissä fossiloituneita jäänteitä (Dorn 1998).

Bakteerit

Bakteerien muodostamilla mineraaleilla voisi päällystää koko maankuoren, joten niiden vaikutus monentyyppisten kivikalvojen syntyyn on odotettavissa. Erityisesti syanobakteerit eli sinilevät (jotka eivät oikeastaan ole leviä) ovat maankuoren kivien pinnoilla yleisesti tavattavia yhteyttäviä bakteereita. Ne aiheuttavat rapautumista muodostamalla orgaanisia happeja ja liuottamalla kivistä alumiinia ja rautaa, ja voivat kaivaa itselleen tunneleita kalkkikiveen (käyttäytyen silloin

“euendoliittisesti”). Syanobakteerit saattavat aiheuttaa myös fysikaalista rapautumista silloin, kun ne lisääntyvät kiven sisällä (kryptoendoliittisesti). Ne voivat muodostaa uusia epäorgaanisia kivikalvoja ja saostumarakenteita, kuten kalsiumkarbonaattistromatoliitteja (Dorn 1998).

Erilaisten levien ohella monet mikrobit voivat muodostaa ns. biofilmejä. Silloin ne käyttävät polysakkarooseista, proteiineista, entsyymeistä ja DNA:sta koostuvia solunulkoisia polymeerisiä yhdisteitä (*extracellular polymeric substances, EPS*) sitomaan biofilmin mikrobeja yhteen. Nämä polymeeriset yhdisteet suojaavat mikrobeja ympäristön muutoksilta, kuten pH:n muutoksilta, kuivumiselta, niitä syövilta saalistajilta ja myrkyiltä. Ne myös keräävät ja säilövät mikrobien käyttöön ravinteita, kuten fosfaatteja ja hivenainemetalleja (Rumbaugh 2019.) Bakteereita voidaan tunnistaa liuotetuista kivikalvoista lajilleen niiden DNA:n perusteella.

Sienet

Sienet erittävät monenlaisia happoja, kuten sitrus-, oksaali- ja glukonihappoa. Ne tuottavat myös kompleksoivia aineita, jotka saattavat irrottaa rautaa. Suurin osa kivien pinnalla elävistä sienistä on väriltään mustia, ja rihmamainen rakenne on niille tyypillisin ilmiö, mutta sienet saattavat esiintyä myös “mikrokoloniaalisina” (*black yeast*) tai rykelminä “palluroita”. Sienet saattavat joko liuottaa kivikalvoja, tai vain päällystää niitä vahingoittamatta niitä (Dorn 1998).

Levät

Levät voivat syanobakteerien tapaan elää kivien pinnoilla joko itsenäisinä biofilmeinä tai osana symbioottista jäkälärakennetta yhdessä sieniosakkaan kanssa. Ne ovat tärkeä litobionttien ryhmä myös terrestriaalisissa olosuhteissa. Kosteissa ympäristöissä levät voivat olla hallitseva litobionttien ryhmä, ja makean veden kontestissa viherlevät ovat yleisimpiä. Levät voivat elää kaikissa kivikalvojen tarjoamissa positioissa niiden pinnalla, halkeamissa ja sisällä, ja ne voivat aiheuttaa fyysistä lohkeilua kiven sisällä kasvaessaan. Ne myös keräävät koloihin ja halkeamiin kosteutta tukkimalla huokoisuutta. Endoliittiset eli kiven sisällä elävät levät elävät kiven päällimmäisessä muutaman millimetrin paksuisessa kerroksessa esimerkiksi rapautumisen jälkeensä jättämissä huokosissa. Niitä tavataan yleisimmin hiekkakivissä, mutta ne voivat elää jopa Etelänavan ja Alaskan kylmissä ja karuissa olosuhteissa (Dorn 1998). Vesistöissämme erittäin yleisten piilevien tuottama piidioksidi on opaalia (Öhman 2018), ja ne saattavat osallistua silikakalvojen syntyyn.

Jäkälät

Jäkälät hallitsevat yli kahdeksaa prosenttia maankuoren pinnoista, ja ne sietävät äärimmäisiä kosteus- ja lämpötilaolosuhteita kylmissä ja kuumissa aavikko-olosuhteissa. Jäkäliä on kolmea tyyppiä; lehti-, pensas- ja rupijäkälät. Niistä kaikkia tavataan kivipinnoilla, ja epiliittiset jäkälät ovat samalla euendoliittisia – ne siis kaivautuvat erittämiensä happojen avulla alustaansa, oli se sitten basalttia, kalkkikiveä, (amorfista) piidioksidia tai muuta kiviainesta. Niiden aikaansaama tyypillisen mosaiikkimainen rapautuminen on helposti tunnistettava näky, ja niitä pidetään tärkeänä biologisen rapautumisen lähteenä luonnollisilla ja ihmisen muokkaamilla kivipinnoilla (Dorn 1998).

Jäkälien poistaminen vaikuttaisikin helposti tärkeältä suojelutoimenpiteeltä esihistoriallisten kalliomaalausten ja muiden kulttuurihistoriallisesti arvokkaiden kivipintojen kohdalla, mutta jäkälien on todettu myös voivan suojella peittämäänsä kivipintaa muulta eroosiolta stabilisoimalla sitä ja pitämällä irtonaista materiaalia paikallaan. Jäkälien poistaminen saattaa kiihdyttää eroosiota, niiden poistoon käytetyillä kemikaaleilla voi olla tuntemattomia vaikutuksia, ja erilaisilla jäkälillä erilaisissa ympäristöissä on keskenään erilaisia vaikutuksia isäntäkiveen. Se, rapauttavatko jäkälät kiveä vai suojelevatko ne sitä, vaikuttaa liittyvän osaltaan ainakin ilmastoon – kosteammissa ilmastoissa jäkälien eroosiovaikutus on todettu pienemmäksi kuin kuivissa (Dorn 1998).

Rapauttavan ja stabilisoivan vaikutuksen lisäksi jäkälät tuottavat myös epäorgaanisia kivikalvoja. Ne irrottavat ja metabolisoivat monia yhdisteitä, jotka kertyvät epäorgaanisiin kalvoihin, ja ne ovat tärkeä oksalaattikalvoja tuottava mekanismi. Näin samassa kivipinnassa saattaa olla monien kivikalvojen toisiaan seuraavien vaiheiden systeemi – alkuperäinen epäorgaaninen kivikalvo, sitä rapauttava jäkäläkerros, ja lopulta sen jälkeensä jättämä oksalaattikalvo. Kalsiumoksalatti (*whewellite*, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) onkin erittäin yleinen kivipintojen mineraali. Oksalaatteja voi kuitenkin muodostua myös muiden saatavilla olevien kationien (positiivisesti varautuneiden ionien), kuten raudan ja magnesiumin kanssa (Dorn 1998).

Joitakin rupijäkäliä on käytetty karkeaan kivipintojen ajoittamiseen niiden koon perusteella, sillä niiden äärimmäisen hidas kasvutahti voi teoriassa antaa viitteitä siitä, kuinka kauan kivipinta on vähintään ollut paljastuneena (esim. Dorn 1998). Tässä esimerkiksi vuoristoympäristöissä paljonkin käytetyssä menetelmässä on kuitenkin ongelmia – alkaen siitä, että emme tiedä, onko jäkälä alkanut kasvaa välittömästi kivipinnan paljastumisen jälkeen, siihen, ettemme tiedä, onko jäkälää poistettu historiansa aikana, ja voiko sen kasvuvauhtia ylipäättään olettaa vakioituneeksi.

Korkeammat eliöt ja orgaaniset jäänteet (fossiilit)

Sammalet ovat yleisiä ja nopeakasvuisia kosteiden ympäristöjen litobiontteja. Ne ovat sekä epiliittisiä että euendoliittisiä, sillä ne tunkeutuvat kiviaineksen huokosiin. Sen sijaan korkeammin kehittyneitä kasveja (*higher plants*, putkilokasvit) tai erilaisia punkkeja ja monisukasmatoja ei yleensä mielletä litobionteiksi, vaikka niitäkin voi elää kivipinnoilla. Kaikki kivipinnoilla tavattava orgaaninen aines ei myöskään välttämättä ole peräisin niiden tämänhetkisistä litobionteista – kivien huokosissa ja matriisissa voi säilyä fossiloituneita jäänteitä huomattavan paljon vanhemmista litobionteista ja muusta orgaanisesta aineksesta (Dorn 1998).

4.3 AMORFISEN SILIKAN AJOITTAMINEN

"High U concentration, low abundances of common lead and initial ^{230}Th , and a considerable resistance of this material to short-lived interactions with reactive media with regard to loss of uranium and its daughter decay products [...] are attractive attributes of opal as a mineral geochronometer."
- Neymark, Amelin & Paces (2000)

Luonnon amorfisesta silikasta tavataan joskus suuriakin uraanipitoisuuksia, mikä viittaisi siihen, että uraanin kertyminen siihen on luonnollinen prosessi, jota voidaan hyödyntää ajoittamisen lisäksi esimerkiksi ydinjätteiden loppusijoituksessa. Uraanin pysyvyys opaalisissa riippuu kuitenkin sen sitoutumismekanismista – se saattaa sitoutua suoraan silikan matriisiin, tai välillisesti esimerkiksi raudan oksideihin tai hydroksideihin, jotka vuorostaan jäävät kiinni silikaan (Massey *et al.* 2014). Uraanin sitoutuminen silikaan riippuu myös pH:sta – neutraalissa pH:ssa tapahtuva sorptio kiinnittyy silikaan vahvemmin kuin korkeammassa pH:ssa tapahtuva (Saleh *et al.* 2018).

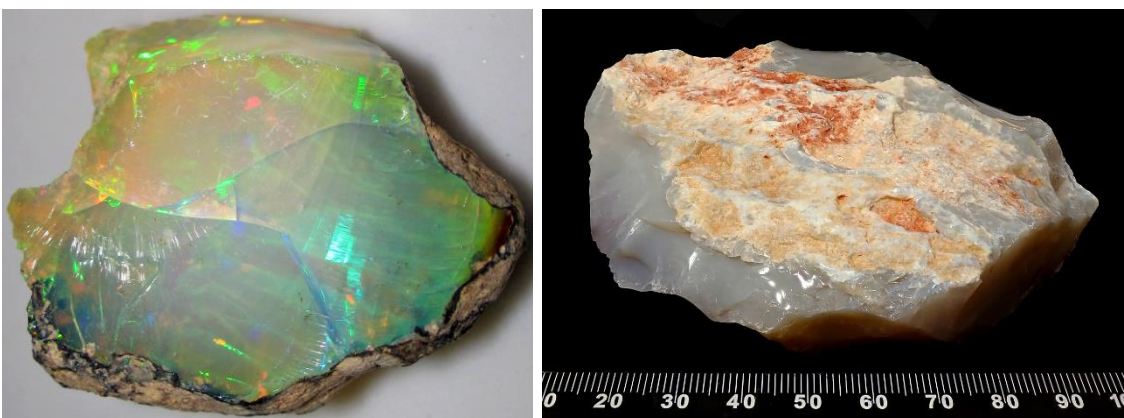
Silikapitoisia kallioita tutkitaankin potentiaalisina ydinjätteen loppusijoituspaikkoina. Esimerkiksi Nevadan Yucca-vuoren loppusijoituspaikalta on löydetty raontäytteinä uraanipitoista opaalia, jossa oli jopa 207 ppm (parts per million) uraania. Näissä opaalisaostumissa oli myös erittäin korkeita $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -aktiivisuussuhteita, mikä tekee niistä ihanteellisia tarkkaan U-Th-ajoittamiseen (Neymark & Paces 2000). Opaaleissa on usein merkittävää uraanin rikastumista verrattuna niiden detritaalisiin torium- ja lyijymääriin, jolloin niiden ajoittamisessa on vähemmän epävarmuutta kuin esimerkiksi karbonaateissa (kuten muualla maailmassa luolataiteen ajoittamisessa yleensä käytetty

kalsiitti). Tämä tekee niistä lupaavan kohteen uraanisarja-ajoittamiselle (Simons 2003).

Basu *et al.* (2015) puolestaan ovat huomanneet, että uraani kulkeutuu kolloidisten silikapartikkelien kuljettamana yli kolme kertaa helpommin (84,5 % vs. 27,2 % alkuperäisestä uraanin määrästä) kuin ioniliuoksessa. Toriumin kulkeutuvuus kolloidisen silikan kuljettamana oli sitä vastoin lähes samalla tasolla ioniliuoksen kanssa (16,1 % vs. 15,9 %). Toisaalta sekä uraanin että toriumin tiedetään muodostavan silikaatteja ja oksideja suuren ionisäteensä ja korkean varauksensa vuoksi (Lampén 2013: 7).

On kuitenkin huomioitava, että opaalit ovat äärimmäisen heterogeenisiä niiden sisältämän uraanin määrän ja iän suhteen. Tämä heterogeenisyys korreloi silikan ohuiden muodostumiskerrosten kanssa, ja on johtanut siihen, että näytekokoa on pyritty saamaan mahdollisimman pieneksi eri-ikäisten kerrosten sekoittumisen ehkäisemiseksi. Geologisesti nuorissa opaalisaostumissa ^{234}U – ^{230}Th -ajoitus on käyttökelpoisin uraanisarjojen nuklidipari. Vaihtoehtoisista metodeista esimerkiksi ^{235}U – ^{207}Pb -ajoitus olisi vielä liian epätarkka, koska ajoitettavaa tytärydintä ei ole ehtinyt syntyä riittäviä määriä näytteisiin (Simons 2003).

Kiinnostavaa kyllä, Amelin ja Back (2006) huomasivat, että heidän tutkimistaan opaaleista ns. jalo-opaalit (esim. kuva 3) sisälsivät paljon detritaalista lyijyä ja vain vähän uraania, eivätkä ne siksi soveltuneet uraanisarja-ajoittamiseen. Sen sijaan kaikkien heidän tutkimiensa ei-jalojen (*common*) opaalien uraanipitoisuudet olivat koholla verrattuna niiden detritaaliseen lyijyisisältöön, ja niissä oli riittävästi radiogeenistä lyijyä tarkkaan ^{235}U – ^{207}Pb ja ^{238}U – ^{206}Pb -ajoittamiseen.



Kuvat 3-4: Vasemmalla jalo-opaali, oikealla ei-jalo opaali. Jalo-opaalit ovat sellaisia valkoisia tai mustia opaaleja, joissa on nähtävissä tunnusomainen, revontulimainen värileikki veden ja valon aallonpituuden kokoisten piidioksidipallojen kerroksellisuuden aikaansaannoksena (Öhman 2018). Kuvien lähde: Wikimedia Commons.

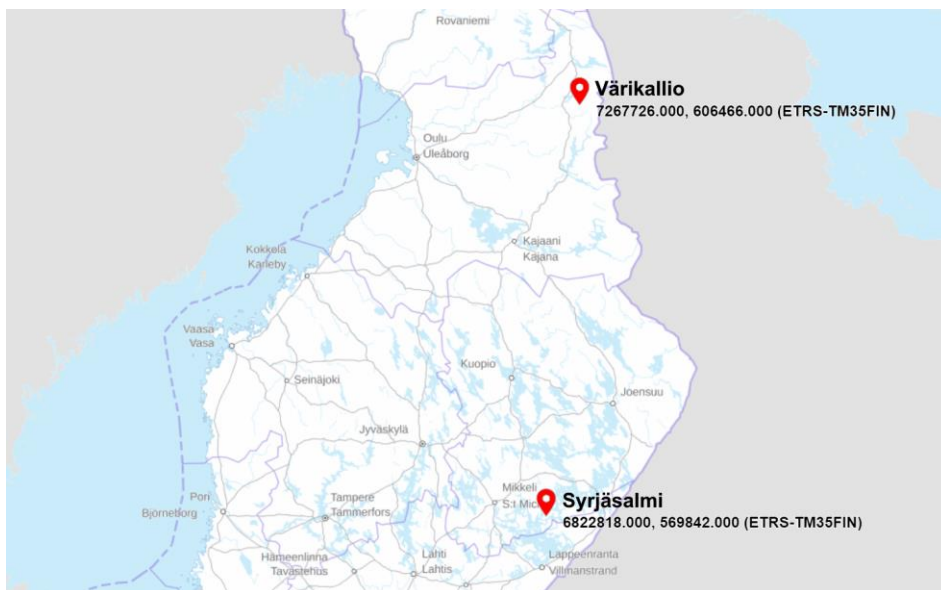
Maanalaisissa silikasaostumissa, joihin valuva vesi on suodattunut sen päällä olevan kivimassan läpi, on saatu niin tarkkoja tuloksia vähäisen detritaalisen toriumin ja lyijyn takia, että ne ovat verrattavissa zirkoniin, jota pidetään eräänä parhaista uraanisarja-ajoittamiseen soveltuvista mineraaleista. Niiden äärimmäisen vähäinen $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ teki detritaalisen toriumin määrän korjaamisesta tarpeetonta ajoitustulosten tarkkuuden kannalta (Neymark, Amelin & Paces 2000).

Toisaalta neljässä kymmenestä näytteestä U-Th-ajoitukset olivat systemaattisesti nuorempia kuin vastaavat U-Pb-ajoitukset, mikä viittaisi jatkuvaan uraanin määrän lisääntymiseen. Tutkimusryhmä tarjosi havainnolleen selitykseksi silikasaostumien hitaan kasvun aiheuttaman, äärimmäisen ohuen kerroksellisuuden, jonka johdosta niiden eri-ikäiset kerrokset sekoittuvat analysoiduissa näytteissä. Sekoittumisen seurauksena konventionaaliset laskentakaaavat antaisivat heidän mukaansa vanhoja ikäystuloksia suosivia tuloksia mitatuista isotooppipitoisuuksista (Neymark, Amelin & Paces 2000).

Kaikki amorfisen silikan uraanisarja-ajoittamiset eivät suinkaan ole näin helppoja. Esimerkiksi Ludwig ja Paces (2002) mukaan opaalien ajoittamista uraanisarjamenetelmillä haittaa niiden suuri detritaalisen toriumin pitoisuus. Lundberg, Brewer-Carias ja McFarlane (2010) onnistuivat silti ajoittamaan vanhoja vähäisen uraanipitoisuuden (30–110 ppb) ja suuren detritaalisen toriumpitoisuuden omaavia silikasaostumia, mutta hekin mainitsevat, että nuorempien näytteiden kohdalla tämä suuri detritaalisen toriumin osuus saattaisi vaatia isokronista korjaamista. Heidän saamansa ajoitustulokset noudattivat kuitenkin loogisesti saostumien rakennetta ikäjärjestyksessä niin, että sisimmät kerrokset näyttäytyivät vanhimpina ja päällimmäiset nuorimpina. Saostumien kasvunopeudeksi mitattiin nopeimmillaankin vain 0.37 ± 0.23 mm tuhannessa vuodessa, kun hitaimmassa vaiheessa se oli maksimissaan 0.14 ± 0.06 mm tuhannessa vuodessa.

5 TUTKIMUSKOhteet JA NäYTTEENOTTO

Tutkimuskohteiksi valittiin Puumalan Syrjäsalmi ja Suomussalmen Väräkallio. Nämä kaksi kohdetta ovat keskenään hyvin erityyppisiä, joten ne tarjoavat kiinnostavan vertailuaineiston – Syrjäsalmi sijoittuu keskelle itäisen Suomen kalliomaalauskeskittymää, ja siinä on voimakas rannansiirtymän aiheuttama stratigrafia. Väräkallio taas on Hossan nykyisessä kansallispuistossa sijaitseva näyttävä maalauskokonaisuus, jossa on temaattisesti poikkeavia kuva-aiheita, kuten ”kolmiopäisiä” ihmishahmoja. Väräkallio ei ole ajoitettavissa rannansiirtymämenetelmällä, vaan se sijaitsee yhä tasolla, jossa alimmat maalaukset yltävät vesirajaan.



Kuva 5: Kohteiden sijainti kartalla. Tulostettu maanmittauslaitoksen asiointipalvelusta. Muokattu lisäämällä kohteiden nimet koordinaattien yhteyteen ja muuttamalla karttapisteiden väritystä paremmin erottuvaksi.

Värrikallio sijaitsee n. 240 metrin korkeudella merenpinnasta, Syrjäsalmi n. 80 metrin korkeudella. Esitietoina tutkin lisäksi Geologian tutkimuskeskuksen tuottamasta geologisesta kartta-aineistosta kallioperän koostumusta kalliomaalausten alueella, ja taulukoin (4) kokeellisesti tutkimuskohteiden ympäristöjen kallioperänäytteistä selvinneiden päämineraalien ja sivumineraalien kemiallisten kaavojen sisältämät alkuaineet. Kummankin kohteen kallioperän alkuaineprofiili oli suhteellisen samankaltainen – paljon piitä ja alumiinia sisältäviä mineraaleja, niihin verrattuna vain vähän ja satunnaisesti muita luonnossa yleisiä alkuaineita.

	Si	Al	Mg	Fe	F	K	Na	Ca	S
Plagioklaasi	x	x					x	x	
Kalimaasälpä	x	x				x			
Kvartsi	x								
Biotiitti	x	x	x	x	x	x			
<i>Epidootti</i>	x	x	x					x	
<i>Muskoviitti</i>	x	x			x	x			
<i>Rikkikiisu</i>				x					x
<i>Sillimaniitti</i>	x	x							

Taulukko 4: Tutkimuskohteiden kallioperän mineraalien alkuaineet

5.1 SUOMUSSALMEN VÄRIKALLIO

Sijainti: P: 7267726 I: 606466 (ETRS-TM35FIN)
Z/m.mpy alin: 239,00 Z/m.mpy ylin: 241,00

Värikallion suuri, kansainvälisesti tunnettu kalliomaalaus sijoittuu n. 10½ m leveälle kaistaleelle pystysuorana Somerjärven vedestä nousevaa kalliota, ja se ulottuu korkeussuunnassa vesirajasta aina 2.5 metrin korkeuteen. Kuvioita on runsaasti yli 60, mutta niiden tarkasta määrästä ei olla päästy yksimielisyyteen, sillä osa kuva-aiheista on päällekkäisiä, vaikeasti tulkittavia tai koostuvat useammasta osasta. Maalaus sijaitsee lähellä Kuusamon etelärajaa, Somerjärven itäpään pohjoisrannassa (lähde: Museoviraston muinaisjäännösrekisteri).



Kuva 6: Värikallio. Kuvaa on rajattu. Kuvan lähde Wikimedia Commons, käyttäjä mikkoau. Keskellä suuren halkeaman oikealla puolella mm. tunnusomaisia kolmiopäisiä ihmishahmoja.

Värikallio sijoittuu kallioperägeologisesti Itä-Suomen ja Pudasjärven arkeeseen, eli n. 4000–2500 miljoonaa vuotta sitten syntyneeseen alueeseen, joka koostuu pääosin tonaliittisista, eli vain vähän kalimaasälpää sisältävistä granitoideista. Myöhemmin ”Laitteisto ja tulokset”-osiossa selviää, että Raman-tulokset määrittelivät värikallion näytteet albiitiksi. Magmakivissä albiittirikkaat (eli natriumrikkaat) maasälvät ovat tyypillisiä happamille kiville, kun anoriittirikkaat (eli kalsiumrikkaat) ovat yleisempiä emäksisissä kivilajeissa. Metamorfisissa kivissä kiven uudelleen kiteytyminen alhaisessa lämpötilassa suosii albiittia.

Alueen kallioperän keskimääräinen uraanipitoisuus on 1.27 ppm, maksimissaan 28.2 ppm joissakin graniiteissa ja mustaliuskeissa. Toriumia alueella on keskimäärin 7.66 ppm, maksimissaan 86.3 ppm, ja uraani vaikuttaa keskimääräisen Th/U-suhteen (8.03) perusteella köyhtyneen toriumin suhteen (Lauri, Pohjolainen & Äikäs 2010).

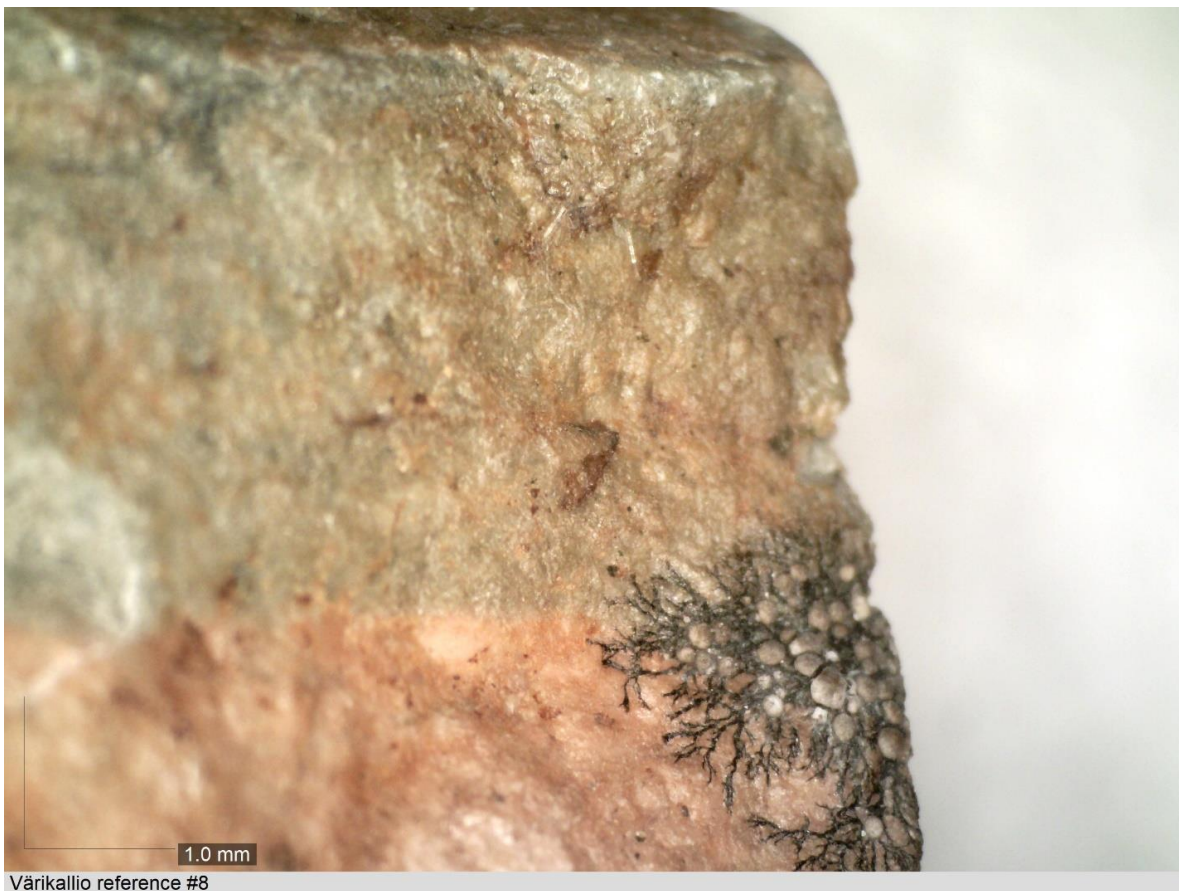


Kuva 7: Maastokartta. Tulostettu maanmittauslaitoksen asiointipalvelusta. Muokattu karttapisteen väritystä.

Väräkallion näytteenottoa varten saimme käyttöömmä Metsähallituksen omistaman soutuveneen, ja Helsingin yliopiston Ajoituslaboratoriosta Nalgene-näytteenottopullot sekä tislattua MilliQ-vettä. Mukaamme lähti avustamaan Tapio Värri. Tyhjennettyämme veneen vedestä soudimme maalauksien edessä olevalle katselusillalle, nostimme veneen sillan yli ja laskimme sen maalauksen puolelle, jotta voisimme tehdä näytteenoton joutumatta tekemään sitä köysien varasta tai vedessä seisten.

Kallion pinta huuhdottiin MilliQ-vedellä, vesi otettiin vesinäytteenä talteen sen uraanipitoisuuden määrittämistä varten, ja näytepalat irrotettiin dremel-timanttisahalla aloitetuista kohdista 10 mm tasataltalla. Näytepalat otettiin haavilla kiinni, jotta ne eivät lentäisi veteen, ja ne taltioitiin Ajoituslaboratoriotiössä Deconex-pesuaineella tiskattuihin pakasterasioihin, jotka ensin huuhdottiin

tislatulla vedellä. Maalauksesta saatiin näytteet kolmesta eri sijainnista maalaus kentässä. Ne otettiin levinneistä, ei-esittävistä maaliläiskistä luonnollisten halkeamien valmiiksi lohkeilevaa reunaa käyttäen, ja kaksi niistä hajosi taltaniskun impaktista alinäytteiksi – ykkösnäyte kuudeksi alinäytteeksi, ja kolmosnäyte kymmeneksi pieneksi siruksi. Sirut ovat kaikki käyttökelpoisia näytteitä, sillä niissä on kaikissa pigmenttiä ja silikasilausta.



Kuva 8: Värikallion referenssinäyte, josta erottuu kerroksellinen harmaa massa ja vaalenapunainen kiviaines. Oikeassa alanurkassa tunnusomaisine pallurasienineen jäkälää, joka ehkä irrotti tämän näytteen puolestamme.

Maalauksen oikean alanurkan lähettyviltä kalliosta virtasi halkeamasta vettä järveen. Yksi vesinäyte (Värikallio 3) otettiin suoraan keräämällä tätä vettä esipuhdistettuun Nalgene-pulloon. Vettä kerättiin varmuuden vuoksi myös litran vetoiseen pakasterasiaan siltä varalta, että vesinäytteitä haluttaisiin konsentroida huomattavia määriä uraanin määrittämiseksi. Varsinaisten näytteiden lisäksi Värikalliosta otettiin kolmesta kohtaa referenssinäytteitä, jotka eivät olleet yhteydessä maalauksiin. Yksi niistä oli valmiiksi lohjennut palanen, joka irtosi käsin poimimalla luonnollisesta halkeamasta. Tästä palasta (kuva 8) voi nähdä, että siinä on noin puolen sentin paksuinen kerros harmaata kivimassaa, jonka alla on vaaleanpunaista kiveä. Mikroskoopilla tämä harmaa massa ei erotu visuaalisesti silikakalvosta.



Kuva 9: Väräkallion näytteenottomatka. Kuvassa Tapio Värri. Kuvaaja Antti Lahelma.



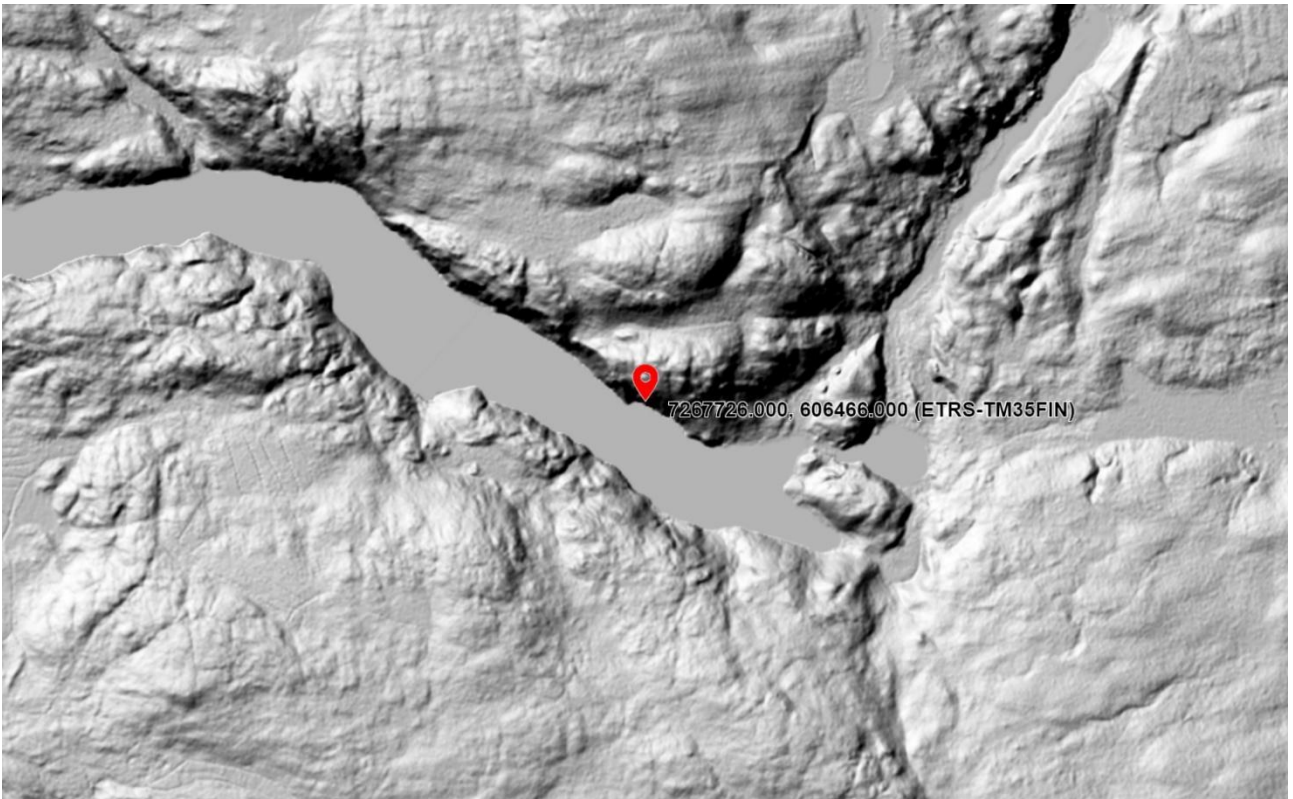
Kuva 10: Väräkallion näytteenottomatka. Kuvassa Antti Lahelma. Kuvaaja Tapio Värri.



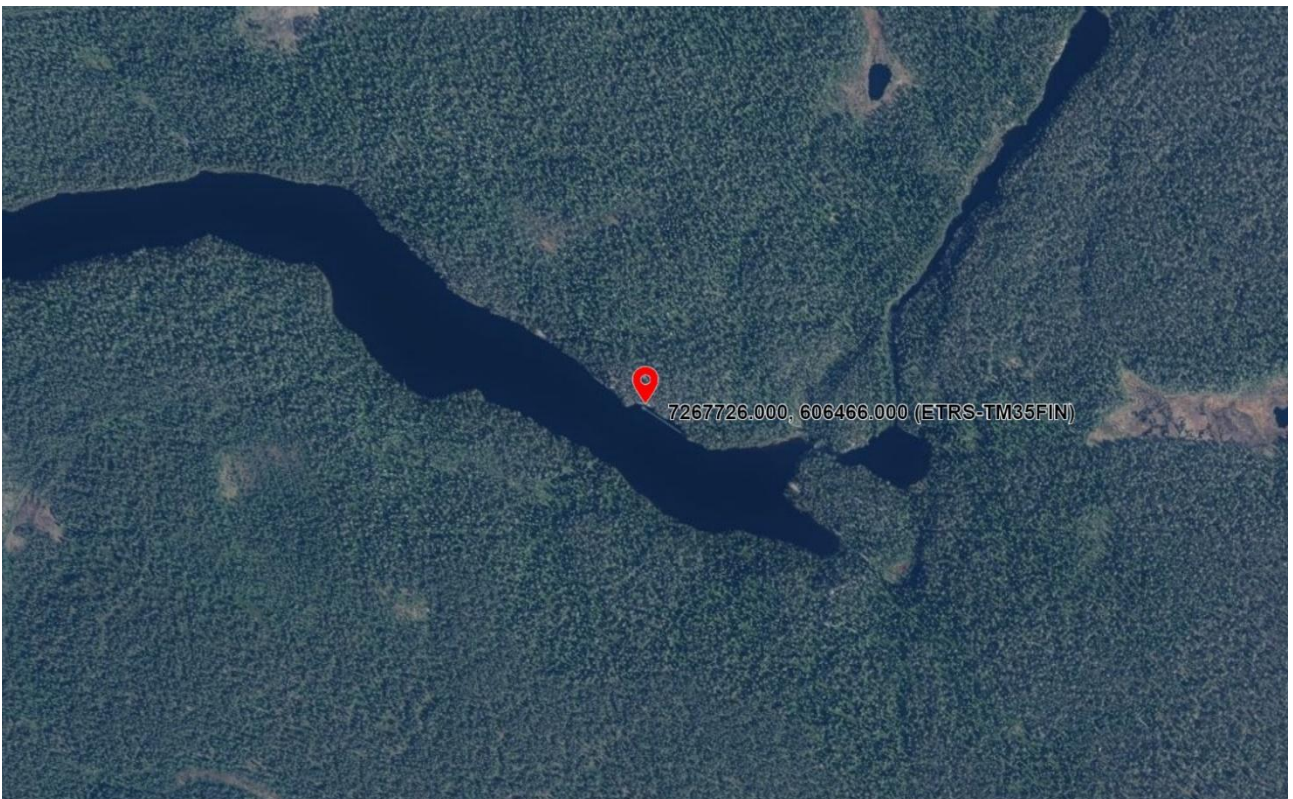
Kuva 11: Värikallion näytteen 1 rajaaminen ja esi-irrottaminen dremelillä sahaamalla ennen taltan käyttöä.



Kuva 12: Tilanne Värikallion näytteen 1 ottamisen jälkeen. Näytteenottojälki myötäilee luonnollista halkeamaa.



Kuva 13: Rinnevarjostus. Tulostettu maanmittauslaitoksen asiointipalvelusta. Muokattu karttapisteen väritystä.



Kuva 14: Ilmakuva. Tulostettu maanmittauslaitoksen asiointipalvelusta. Muokattu karttapisteen väritystä.

5.2 PUUMALAN SYRJÄSALMI

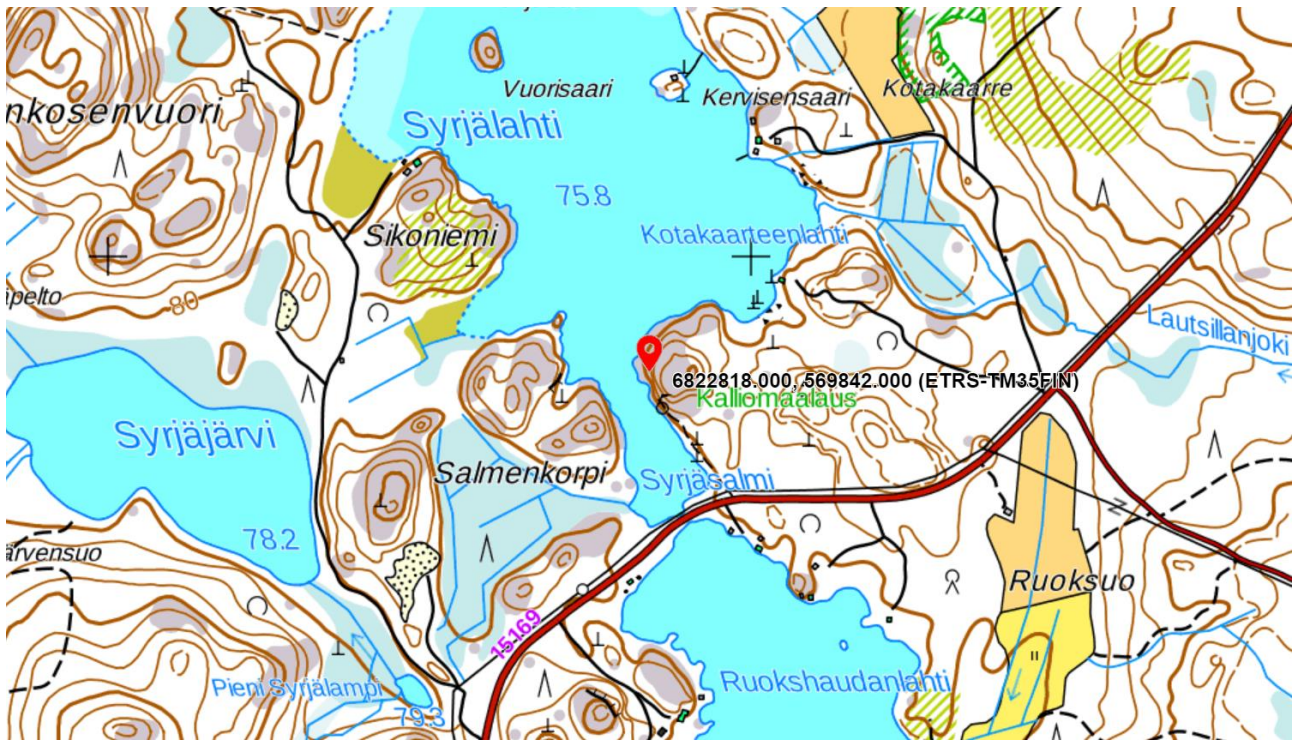
Sijainti: P: 6822818 I: 569842 (ETRS-TM35FIN)
Z/m.mpy alin: 80,00 Z/m.mpy ylin: 81,00

Puumalan Syrjäsalmi on kahdesta n. 11 metrin päässä toisistaan sijaitsevasta kuvioryhmästä koostuva, pystysuorassa kalliossa sijaitseva kalliomalaus Viljakansaaren länsiosassa. Nykyinen rantaviiva on kivenheiton päässä maalauksesta (Museoviraston muinaisjäännösrekisteri), ja rantavedestä on löydetty kvartsi-iskoksia (Seitsonen 2005: 6). Kohteen maalausaiheissa ja levinneissä väriläiskissä on voimakas stratigrafia, ja ylimmät maalauset vaativat nykyään jo huomattavaa vaivannäköä niihin käsiksi pääsemiseen.

Kallioperägeologisesti alue on Etelä-Suomen graniittialuetta, jossa on kohonnut keskimääräinen uraanipitoisuus (3.07 ppm, kun yläkuoren keskiarvopitoisuus on 2.7). Valtaosa näistä kohonneen uraanipitoisuuden näytteistä on graniitteja tai migmatiitteja. Toriumia on keskimäärin 11.66 ppm, ja Th/U-suhde (4.18) on lähellä yläkuoren keskiarvoa (Lauri, Pohjolainen & Äikäs 2010).



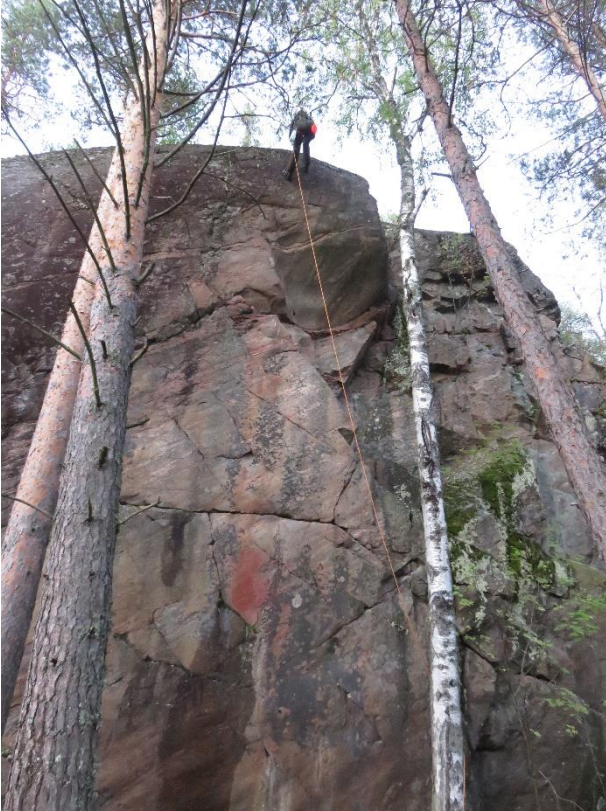
Kuva 15: Puumalan Syrjäsalmi. Kuvannut Antti Lahelma.



Kuva 16: Maastokartta. Tulostettu maanmittauslaitoksen asiointipalvelusta. Muokattu karttapisteen väritystä.

Syrjäsalmen ensimmäinen näytteenottomatka epäonnistui, sillä emme päässeet kallion päältä yhden köyden varassa laskeutumalla tarpeeksi lähelle maalauksia näytteenottoa varten kalliosta ulkonevan kielekkeen johdosta. Toisella kerralla mukanaamme oli avustamassa Olli Eranti Helsingin yliopiston arkeologian oppiaineesta. Tällä kertaa laskeuduimme kahden köyden avulla – toisen köyden maassa roikkuvaa päätä vedettiin oikealle, toisen vasemmalle, ja näin saimme ympäristön puista tukea ottaen pingottettua köysien risteyskohdan, jossa roikuin Petzl-laskeutumislaitteen ja brusik-lisävarmistuksen varassa, tukevasti lähelle kalliota.

Kallion pinta huuhdottiin MilliQ-vedellä, vesi otettiin vesinäytteenä talteen sen uraanipitoisuuden määrittämistä varten, ja näytepalat irrotettiin dremel-timanttisahalla aloitetuista kohdista 10 mm tasataltalla. Näytepalat otettiin haavilla kiinni, jotta ne eivät lentäisi maastoon, ja ne taltioitiin Ajoituslaboratoriossa Deconex-pesuaineella tiskattuihin pakasterasioihin, jotka ensin huuhdottiin vielä tislatussa vedellä. Maalauksesta saatiin kaksi primäärinäytettä kahdelta eri korkeudelta. Ne otettiin levinneistä, ei-esittävistä maaliläiskistä luonnollisten halkeamien valmiiksi lohkeilevaa reunaa käyttäen, ja kummastakin saatiin yksi samalla lohjennut pieni alinäyte, joka edustaa samaa kontekstia. Varsinaisten näytteiden lisäksi Puumalasta otettiin kolmesta kohtaa kustakin kolme pientä referenssinäytettä, jotka eivät olleet yhteydessä maalauksiin.



Kuvat 17 ja 18: Syrjäsalmen ensimmäinen näytteenottoyritys ja referenssinäytteenotto. Kuvannut Antti Lahelma.



Kuva 19: Syrjäsalmen näytteenotto. Kuvannut Antti Lahelma.



Kuva 20: Rinnevarjostus. Tulostettu maanmittauslaitoksen asiointipalvelusta. Muokattu karttapisteen väritystä.



Kuva 21: Ilmakuva. Tulostettu maanmittauslaitoksen asiointipalvelusta. Muokattu karttapisteen väritystä.

” Results of isotope ratio measurements of Th and U [...] of direct analysis on solid samples using LA-ICP-MS are comparable to measurements using the double-focusing sector field ICP-MS after separation of the analyte, even if no possible interference of atomic ions of analyte and molecular ions are expected. Furthermore, LA-ICP-MS allows precise and accurate isotope ratio measurements of Th and U in solid samples.”

Becker, Pickhardt & Dietze (2000)

Kaikkien näytteiden ja alinäytteiden pintarakenteesta otettiin Helsingin yliopiston arkeologian laboratorion DinoLite-mikroskoopilla kuvat (liitteessä 1). Suurempien näytteiden mahdollisimman yksityiskohtaisia mikroskooppikuvia yhdistettiin Photoshop CC-ohjelman Photomerge-toiminnolla. Photomerge-kuvien mittasuhteissa saattaa olla pientä epätarkkuutta johtuen kuvien yhdistelystä, mutta ne vastaavat silmämääräisesti hyvin näytteiden muotoa ja rakennetta, ja tarjoavat hyödyllisen työkalun pinnan ilmiöiden paikantamiseen ja huomioimiseen myöhemmissä analyysivaiheissa. Täysikokoiset kuvat eivät mahdu word-tiedostoon – suurimman resoluutio on 9488×8900 pikseliä – mutta erillisinä, tarvittaessa tiettyyn kohtaan suurennettavina työkaluina ne ovat varsin hyödyllisiä. Kuvien avulla näytteiden pintarakenteesta ja niiden anomaliaista muodostuu selkeä yleiskuva, ja moni paljaalle silmälle näkymätön yksityiskohta on havaittavissa ja paikannettavissa.

Mikroskooppikuvissa näkyy selkeästi Syrjäsalmen ja Väräkallion kalvonäytteiden erilainen rakenne. Syrjäsalmen silikakalvo on paikoin paksu ja juonteinen, paikoin rakeinen ja kvartsikidemäisen kirkas, paikoin sitä ei erotu ollenkaan jäkälän alta. Joissain paikoin epäorgaanista kalvoa on ilmeisesti alkanut kertyä myös jäkälän päälle, ja jäkälien yhteydessä saattaa olla oksalaattisilausta valkoisina läpinäkymättöminä läikkinä. Paksuimmissa juonikkaissa kohdissaan – erityisesti näytteessä #2, joka vaikuttaa ykkösnäytettä eheämmältä – Syrjäsalmen silikakalvo muistuttaa läheisemmin Väräkallion kalvon suonimaisia pintakuvioita – ”rakeisilta” osin, erityisesti näytteessä 1, se on taas hyvin epätasaista ja fragmentaarisen oloista.

Syrjäsalmen näytteissä on myös ainakin mikroskooppitutkimusten perusteella visuaalisesti monipuolisempi kirjo erilaisia litobiontteja kuin Väräkallion – jäkäliä, jonkinlaisia silaukseen kaivautuneita yksittäisiä euendoliitteja, mustia ja vihreitä pieniä hitusia – ehkä leviä tai sieniä? Väräkallion näkyvät litobiontit vaikuttivat olevan enimmäkseen hyvin pieniä ja homogeenisiä

vihreitä eliöitä, ehkä leviää ja/tai syanobakteereita.

Esihistoriallisten maalausten julkaistuissa uraanisarja-ajoituksissa on yleensä ajoitettu pehmeitä kalsiittisilauksia, jotka kasvavat silikaa nopeammin, ja joiden eri-ikäisistä kerroksista on siksi helppoa tehdä liuotettavia ikäjärjestyksen mukaisia alinäytteitä käsityökaluilla tai muilla karkeilla menetelmillä. Suomen silikakalvojen tapauksessa tämä ei ole mahdollista – mikään mekaaninen sahaaminen ei irrota kovasta ja ohuesta, vain 100 nm paksusta silikakalvosta käsiteltävän kokoisia kerroksia, joiden liuottaminen mahdollistaisi massaspektrometriä häiritsevien alkuaineiden erottamisen, ja kemiallisen erottelun myötä pienempien pitoisuuksien tarkemman mittaamisen.

Kysyin siis sähköpostitse uraanisarjamäärityksiä luolamaalauksista tehneeltä professori Alistair Pikeltä Southamptonin yliopistosta (esim. Pike *et al.* 2005 ja 2012), onko hänellä kokemusta tai ajatuksia silikakalvojen ajoittamisesta, sillä en ollut varma parhaasta mahdollisesta menetelmästä näytteiden käsittelyksi – jos saisin jotenkin mekaanisesti irrotettua silauksen, minulla olisi kyllä kirjallisuutta silikan liuottamisesta, ja uraanin ja toriumin erottamisesta siitä massaspektrometriä varten. Hän suositteli laserablaation käyttämistä, mikäli se olisi mahdollista.

Suoraa laserablaatiota näytteistä massaspektrometriin ei tietääkseni ole vielä käytetty arkeologiassa uraanisarjanäytteissä, mutta geologian puolelta löytyi lupaavia tuloksia opaalisiaostumien käytöstä U-Th-Pb-geokronometreinä, ja niiden analysoimisesta nimenomaan suoran laserablaation avulla ohuiden ikäkerrosten takia. Laserablaatio mahdollistaa erinomaisen spatiaalisen tarkkuuden, jonka avulla mahdolliset anomaliat ja inklusiot voi tunnistaa ja hylätä mittaustuloksista. Se on myös ainoa mahdollinen keino saada tietoa silausten kerroksellisen rakenteen ikäjärjestyksestä, ja onko se looginen ja eheä. Kääntöpuolena laserablaatiossa on se, että se vaatii suurempia pitoisuuksia tutkittavaa ainetta, eikä tulos ole yhtä tarkka kuin nestemäiseksi liuotetusta ja mahdollisesti konsentroidusta, häiritsevät alkuaineet poistamalla puhdistetusta näyttemateriaalista.

Laserablaatiolla tehtyjen näytteenottokraaterien kokoa pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) mitatessaan Resano *et al.* (2007) totesivat heidän käyttämillään laiteasetuksilla kraaterin syvyydeksi muodostuvan keskimäärin 40 nm per pulssi, jolloin kuudensadan pulssin ablaatio vastasi n. 21–27 µm syvyistä kraateria. Tarkka syvyysresoluutio kärsii kuitenkin mittauslaitteiston häiriöistä suhteellisesti sen verran, että ihan näin tarkka syvyysresoluutio ei ole realistinen. He kuitenkin argumentoivat, että mikrometrin erojen pitäisi olla näillä parametreilla havaittavissa. Heidän tutkimansa rautapitoiset maalikerrokset (*Fe-rich layers*) olivat paksuudeltaan vain 2–5 µm.

Samassa tutkimuksessa SEM-kuvauksen avulla mitatut laserablaatiokraaterit olivat täysin pyöreitä, ja niiden halkaisija n. 58–65 µm. He eivät koskaan ylittäneet syvyyden ja halkaisijan suhdelukua 0.5, mikä on tärkeää tarkan syvyysanalyysin tekemiseksi. 600 pulssia kulutti näyttemateriaalin replikoitua rinnakkaisnäytettä n. 180 ng (Resano *et al.* 2007). Näytteet, joita he analysoivat, olivat esihistoriallisia pigmenttinäytteitä – samaa laserablaatioanalyysia maalausten pigmentistä voidaan kenties käyttää myös näihin samoihin näytteisiin, joista tutkimuksessani pyritään saamaan ensi alkuun uraanisarja-ajoitus. He onnistuivat mittaamaan pigmentistä yli 40 eri alkuaineen pitoisuuksia, tuhoten yhteensä vain n. 900 ng näyttemateriaalia per näyte, ja pystyivät osoittamaan eri maalierien erottelun mahdolliseksi hivenalkuaine-”sormenjälkien” avulla (Resano *et al.* 2007).

Mertz-Kraus *et al.* (2010) ovat julkaisseet U-Th-ajoittamisen LA-ICP-massaspektrometrillä onnistuneen erittäin vähäuraanisista näytteistä. He käyttivät 213 nm neodyymilaserilla varustettua SF (*sector field*) -massaspektrometriä aikaisemmin tutkimusperinteessä suosittua MC (*multicollector*) -massaspektrometrin sijaan. Heidän tulostensa johdonmukaisuus antoi vahvistusta sille, että LA-ICP-SF-MS soveltuu uraanisarja-ajoitusten tekemiseen. Heidän laitteistonsa mahdollisti myös muiden alkuaineiden samanaikaisen analyysin uraanin ja toriumin isotooppien ohella – esimerkiksi strontiumilla, bariumilla, mangaanilla ja magnesiumilla voi olla käyttöä paleoympäristöjen tutkimuksessa, joten niiden mittaaminen uraanisarja-ajoittamisen yhteydessä tarjoaa hyödyllistä lisätietoa monissa tutkimusasetelmissa.

Laserasetuksista ainakaan pulssin ajallisen keston ei ole havaittu vaikuttavan mitattuihin U-Th-suhteisiin 40 fs-1 ps välillä (LaHaye *et al.* 2013). Lisäksi Lin *et al.* (2017) ovat ratkaisseet alhaisen ²³⁰Th:n määrän (20-120 cps) aiheuttamaa epätarkkuutta optimoimalla käyttämänsä lasersäteen parametrejä parhaan mahdollisen saannon aikaansaamiseksi: vuontiheys 25 J/cm², keilan halkaisija 110 µm, pulssitaajuus 20 Hz, skannausnopeus 4 µm/s, integraatioaika 1000 s, ja helium- ja argonkaasujen virtausnopeus n. 0.9 ja 0.6 l/min. Näillä asetuksilla he onnistuivat pääsemään alle 1.8% virheeseen stalagmiittinäytteessä, jossa oli uraania vain 2–7 µg/g, ja josta mitattu ²³⁰Th:n intensiteetti oli alle 100 cps.

Tarkkuus oli yhtä hyvä kuin mihin ollaan päästy myös aikaisemmissa Hoffmann *et al.* (2009) tutkimuksissa, mutta vähäuraanisemmasta näytteestä, ja suurin osa tuloksista korreloi hyvin nesteuutolla valmistettujen näytteiden MC-ICP-MS-analyysien kanssa. Laserablaatiolla saadut ikäystulokset 3-4 kertaa uusituista pitoisuusanalyyseistä pysyttelivät 4.5 % virhemarginaalin sisällä.

Korkean spatiaalisen resoluution ansiosta saostuman ohuista kasvukerroksista voidaan erottaa pieniä yksityiskohtia, ja mahdolliset paikalliset ikäinversiot paljastuvat (Lin *et al.* 2017).

Näiden rohkaisevien tulosten perusteella päädyin siihen, että suora laserablaatio olisi paras mahdollisuus yrittää saada uraanisarja-ajoitus tehtyä näytteistä. Sain sovittua Helsingin yliopiston Kemian osaston, entisen Radiokemian laboratorion, kanssa laboratoriolle allokoitun mittausajan käyttömahdollisuudesta Geologian tutkimuskeskuksen (GTK:n) laserablaatio-massaspektrometrillä, ja näin tietääkseni historian ensimmäinen yritys ajoittaa esihistoriallista kalliotaideetta suoralla laserablaatiolla silikasilauksesta pääsi alkamaan.

6 LAITTEISTO JA TULOKSET

Raman- ja vesianalyysi olivat kumpikin helposti ja nopeasti tutkimuksen alkuvaiheessa toteutettavia analyyseja, joiden toivottiin tuovan lisätietoa näytteiden ja pigmentin kemiallisesta koostumuksesta (Raman), sekä tutkittujen kalliomaalausten ympäristön uraanipitoisuudesta (vesianalyysi) parhaiden mahdollisten metodien kartoittamiseksi itse uraanisarjatutkimuksen tekemiseen.

Kalsiitin läsnäoloa näytteissä testattiin alustavalla kenttätestillä suolahappoliuoksella, jossa oli puolet 37 % suolahappoa ja puolet MilliQ-järjestelmällä tislattua ultrapuhdasta vettä. Testin mukaan ainakaan Puumalan näytteessä #2 tai Värikallion referenssinäytteessä #7 ei vaikuttanut olevan merkittäviä määriä kalsiittia, sillä suolahappo ei aiheuttanut niiden pinnalla kuohuntaa. Puumalan näytteen iskupintaan tiputettiin pisara, joka levisi nopeasti n. 1 x 1 cm kokoiselle alueelle.

Näytteitä tutkittiin visuaalisesti dosentti Juhani Suksen avustuksella Helsingin yliopiston Ajoituslaboratorion *Wild Heerbrugg typ 308700* -mikroskoopilla ja *2100 Olympus highlight*:lla. Tutkimusten perusteella todettiin, että tarkempi tutkimus SEM-mikroskoopilla voisi olla tarpeen silikasilausten rakenteen ja paksuuden määrittämiseksi. Samalla saataisiin myös arvokasta lisätietoa silauksen, kiviaineksen ja pigmentin kemiallisesta koostumuksesta.

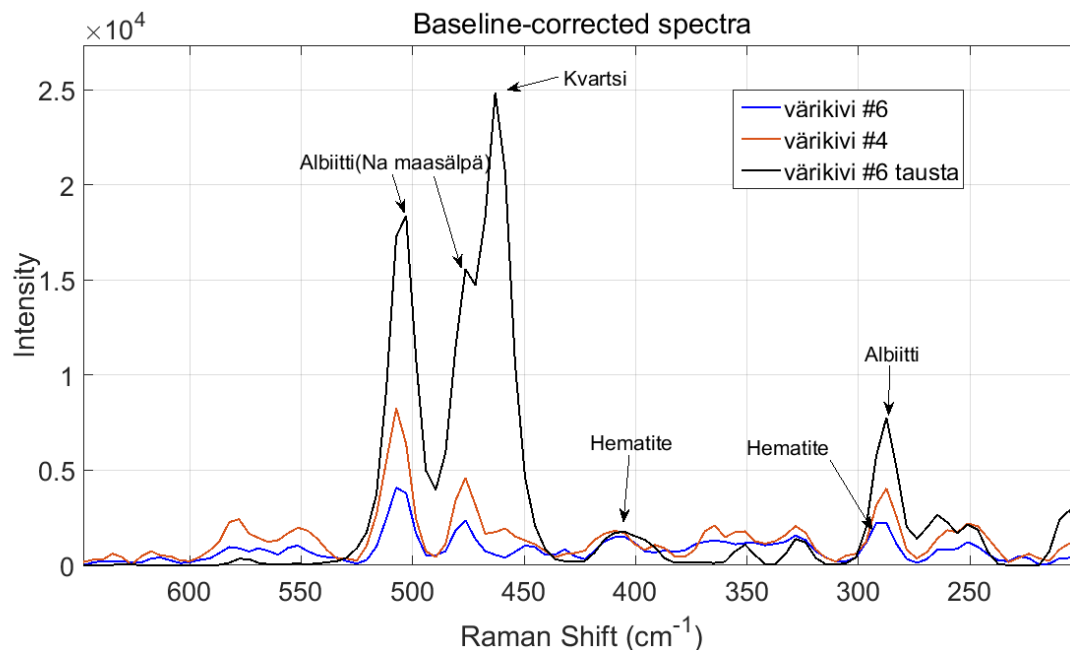
SEM-analyysissä silaus vahvistui alumiinipitoiseksi silikaksi, jota on niin ohut kerros (n. 100 µm), ettei manuaalinen näytteenotto – saati sitten ikäkerrosten erottaminen toisistaan – olisi mahdollista käsityökaluilla, kuten esihistoriallisen taiteen uraanisarja-ajoittamisen lyhyessä tutkimusperinteessä on tähän asti totuttu tekemään. Tästä syystä päädyttiin lopulta suoraan laserablaatioon, jota on

onnistuneesti käytetty jo geologian puolella erilaisten opaalisuostumien ajoittamiseen.

6.1 RAMAN JA VESIANALYYSI

Värikalliosta lähetettiin kaikista kolmesta näytteenottokohdasta valmiiksi irronneet alinäytteet Raman-analyysiin. Näistä Värikallio #3-näytteestä otettu alinäyte (”värikivi 6”) oli edustavin – n. 2x4 mm pinta ja 1 mm syvä – ja siinä oli silminnähtävän pigmenttiä. Värikallio #1-alinäyte (”värikivi 4”) oli myös selkeä, ja kooltaan n. 2x2 mm, syvyydeltään 1 mm. Värikallio #2-alinäytteessä ei ollut silmin havaittavaa pigmenttiä, ja se oli kooltaan vain n. 1x1x1 mm, koska emme tässä vaiheessa tahtoneet vielä kajoja varsinaisiin näytteisiin edustavamman alinäytteen sahaamiseksi.

Raman-analyysit tehtiin Timegate Instruments Oy:n toimesta Oulussa. Tulokset saatiin alinäytteistä #3 ja #1 – lähettämämme alinäyte #2 ei ollut riittävän kokoinen analyysiin. Värikallion kivilaji tunnistettiin albiitiksi eli natriummaasälväksi. Tuloksina saatiin lisäksi spektri (kuva 22), jossa joitakin näytteiden pigmenttipuolen piikkejä oltiin tunnistettu alustavasti hematitiiksi. Tämä kertoisi odotusten mukaisesti punamullasta – mutta koska hematitiin ja albiitin piikit ovat Raman-spektrissä lähekkäin (vrt. ”värikivi 6 tausta”-spektri ja sen piikkien energiat), niiden erottaminen toisistaan on vaikeaa, eikä tunnistusta voida pitää kiistattomana. Näytteet saatiin takaisin täydellisinä.



Kuva 22: Värikallion alinäytteiden Raman-spektrit. Kuvan lähde Timegate Instruments Oy.

Vesianalyysit tehtiin Helsingin yliopiston Radiokemian laboratorion, nykyisen Kemian osaston, avulla Jenna Knuutisen ohjauksessa. Analyysit tehtiin Agilent 7500ce/cx ICP-massaspektrometrillä ja Masshunter-ohjelmalla. Ajatuksena oli aluksi uuttaa silikasilausnäytteistä lisävesinäytteet näytteenottomatkalla kerättyjen vesinäytteiden rinnalle – silausten uraanipitoisuuden tutkimiseksi – 5 % typpihapolla ja 30 sekunnin kontaktiajalla. Tätä ylimääräistä uuttoa näytteistä ei lopulta kuitenkaan tehty mahdollisten tuntemattomien vaikutusten pigmenttiin johdosta, vaan vesianalyysit tehtiin ainoastaan näytteenottomatkoilla kerätyistä, näytekohtien huuhtelu- ja luonnonvesinäytteistä.

Massaspektrometriä varten valmistettiin viisi vesinäytettä ja kolme nollanäytettä. Näytteet koostettiin 2 ml näytteestä ja 8 ml suprapure-tason 5% typpihaposta (HNO_3). Näytteet suodatettiin ruiskujen kärkiin asennettavilla kertakäyttösuodattimilla ja mitattiin putkiin vaihtokärkisellä pipetillä, jonka kärki vaihdettiin joka näytteen välissä, ja uusi kärki happopestiin suprapurella ja MilliQ-vedellä mahdollisten uraanijäämien poistamiseksi. Nollanäytteet tehtiin muuten vastaavalla tavalla, mutta luonnollisten vesinäytteiden sijaan niihin laitettiin 2 ml tislattua MilliQ-vettä.

“Värikallio 1”-näyte koostettiin niin, että siihen tuli n. 6 ml alinäytteestä 1/1, ja 4 ml samasta kohteesta – mutta toisella huuhtelukerralla – saadusta alinäytteestä 1/2. Vastaavasti vesinäytteeseen “Värikallio 2” tuli 6 ml alinäytettä 2/1, ja 4 ml alinäytettä 2/2. Värikallio 3, eli kallion sisältä virtaava luonnonvesi, suodatettiin suoraan Nalgene-pullosta. Myös Puumalan näytteet suodatettiin suoraan niitä vastaavista näytepulloista. Pakasterasiaan otettu lisänäyte Värikallion luonnonvedestä hylättiin, sillä sitä oli haihtunut, mikä kertoi, ettei rasia ollut teippaamisesta huolimatta ollut tiivis. Lisäksi Nalgene-pulloista tiedetään varmuudella niiden soveltuvuus vesinäytteille, ja ne oli pesty ennen näytteenottoa Helsingin yliopiston Ajoituslaboratoriossa Deconex-pesuaineella.

Massaspektrometrin kalibrointiin käytettiin 22 alkuainetta sisältävää standardinäytettä, ja niistä valittiin 20 automaattisen kalibroitisuuden tekemiseksi*. Näytteet ja nollanäytteet tutkittiin semikvantitatiivisella määrittelyllä pitoisuustasojen selvittämiseksi. Koska näytteissä ei ollut juurikaan urania tai toriumia, päätettiin valmistaa uusi näytesarja konsentroimalla näyteliuoksia hyvin pestyssä Teflon-astiassa lämmittämällä. Myös nollanäytteet konsentroitiin tällä tavalla lopullista analyysia varten.

* Kalibroitisuuden avulla tiedetään, miten tuntemattoman näytteen atomien massat sijoittuvat spektrissä suhteessa tunnetun näytteen alkuaineatomien massoihin, ja sen avulla määritetään myös instrumentaalinen määrittelyraja.

Analyysin keskeiset tulokset on esitetty taulukossa 5. Viimeisen rivin SW2 on verrokkina analysoitu luonnonvesinäyte. Kuten taulukosta voidaan nähdä, pitoisuudet ovat pieniä Väräkallio 3-näytteen piipitoisuutta (3529 ppb) lukuunottamatta. Kirjallisuusarvojen perusteella luonnonvesien uraanipitoisuus voi vaihdella erittäin paljon välillä 0.1 µg – 1 mg/L. Väräkallion näyte 3 sisältäisi analyysin perusteella ~0.2 mg/L (1000 ppb = 1 mg/L, ja näytevettä oli 2ml 10 ml näytteestä).

	28 Si	232 Th	238 U	
Standardi	166.1804727	99.70175955	100	ppb
Nolla	157.2405916	0.022683037	0.005486158	ppb
Nolla	156.1859152	0.015378328	0.005486128	ppb
Nolla	153.9758682	0.021529635	0.008412092	ppb
Puumala 1	58.76036362	-0.030756695	-0.003657419	ppb
Puumala 2	26.87583311	-0.042290555	-0.003657569	ppb
Väräkallio1	215.984985	-0.065357638	0.009143549	ppb
Väräkallio2	167.006246	-0.038445514	-0.005486127	ppb
Väräkallio3	3529.739749	-0.028834254	0.045718046	ppb
SW2	4560.686808	2.300985357	2.343595441	ppb

Taulukko 5: Vesianalyysin keskeiset tulokset.

6.2 SEM-TUTKIMUS

SEM- eli pyyhkäisyelektronimikroskooppitutkimukset tehtiin Aalto yliopiston JEOL JSM-7500FA-laitteella yhteistyössä FT Krista Vajannon kanssa hänen ohjauksessaan. Ensimmäistä SEM-analyysia varten valittiin valmiiksi irtimurtuneita muruja Väräkallio #3-näytteestä. Alinäytteiksi valittiin pala jossa oli runsaasti pigmettiä (Väräkallio3-SEM1), ja lisäksi murunen, jossa oli jotakin vihreää reunassa (Väräkallio3-SEM2). Tästä Väräkallion (#3) SEM2-näytteestä oli tarkoituksena tutkia erityisesti, olisiko vihreä materiaali orgaanista biofilmiä, vai kenties rautahydroksidia, joka saattaisi pidättää urania. Näytteestä ei erottunut merkittäviä määriä rautaa tai muita raskaampia alkuaineita, joten vihreä ilmiö oli todennäköisesti mikrobien tai levien muodostamaa biofilmiä.

Syrjäsalmen #2-näytteestä leikattiin dremelillä alinäyte (Syrjäsalmi2-SEM1), jossa näkyi nurkassa pigmenttiä ja rakenteen läpileikkaus. Ensin tutkittiin näytteen pintaa, sen jälkeen läpileikkaus. Tämän jälkeen tutkittiin samalla tavalla pintaa ja läpileikkaus Syrjäsalmen #1-näytteestä otetusta

alinäytteestä (Syrjäsalmi1-SEM2). Kolmanneksi leikattiin uusi Väräkallio #3 –alinäyte dremelillä, joka leikattiin vielä kahtia paremman poikkileikkauskuvan saamiseksi – ja mahdollisen raudan löytämiseksi pigmenttikerroksesta, sillä kahdesta ensimmäisessä näytteestä sitä ei tahtonut löytyä. (Alinäytteet Väräkallio3-SEM3 ja Väräkallio3-SEM4 – liitteessä 2 on mikroskooppikuva näistä.)

Ensimmäiset näytteet kiinnitettiin alustaan hiilitahnalla, mikä näkyi alkuaineanalyysissä korkeana hiilipitoisuutena. Väräkallion (#3) SEM3 ja SEM4 alinäytteiden oksidianalyysin (tulokset esitelty taulukossa 6) piin, raudan ja alumiinin oksidien massaprosenttisuhteiden perusteella Väräkallion silaus näyttäisi olevan Dornin (1998: 294) luokittelun mukaisesti tyyppiä IV, eli alumiinipitoista silikasilausta. Takaisinsirontakuvat olivat tasalaatuisia, eikä niistä erottunut juuri alumiinin heterogeenistä hajontaa, joten on epätodennäköistä, että kyseessä olisi detritaalin tyyppi II.

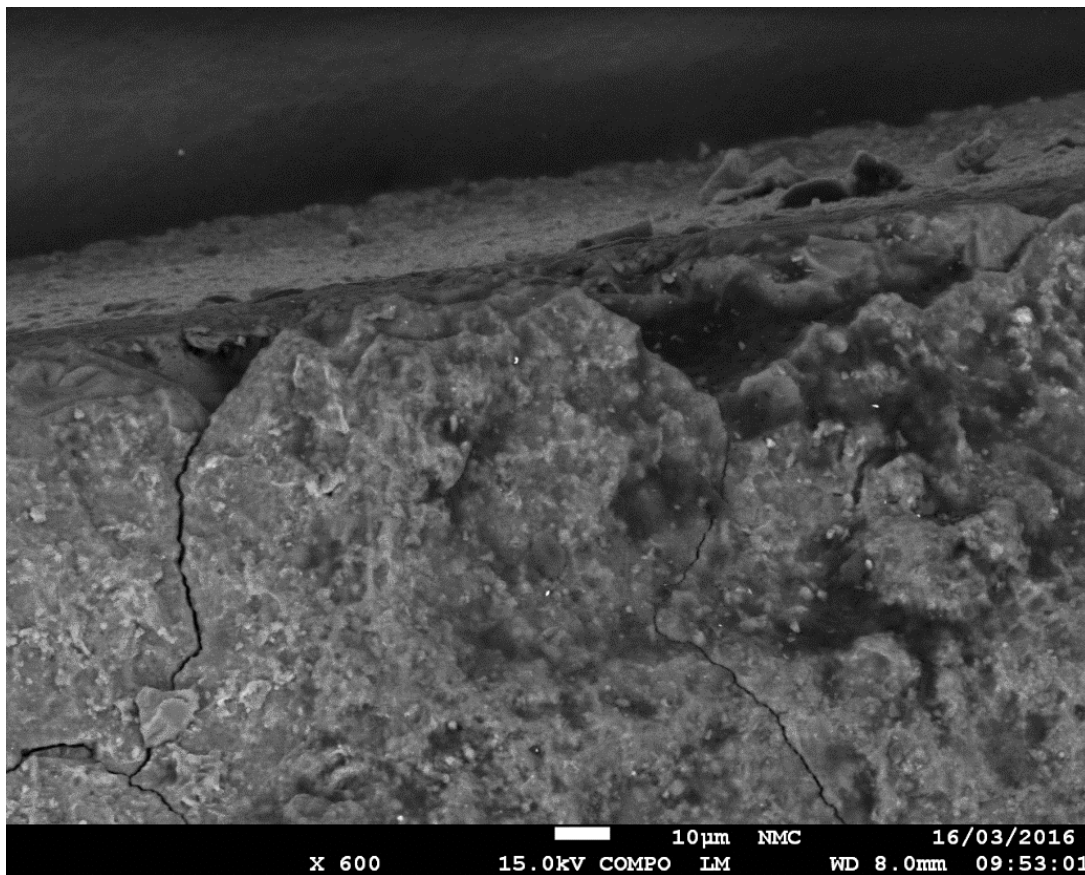
Väräkallio3-SEM3	m%	%	Väräkallio3-SEM4	m%	%
Na ₂ O*	0.92	9.5	Na ₂ O*	0.44	2.6
Al ₂ O ₃ *	1.58	16.3	Al ₂ O ₃ *	2.07	12.1
SiO ₂ *	5.63	58.2	SiO ₂ *	9.39	54.8
P ₂ O ₅ *	0.15	1.5	P ₂ O ₅ *	0.47	2.7
SO ₃ *	0.1	1.0	SO ₃ *	0.51	3.0
K ₂ O*	0.57	5.9	K ₂ O*	1.91	11.1
CaO*	0.31	3.2	CaO*	0.68	4.0
Fe ₂ O ₃ *	0.42	4.3	Fe ₂ O ₃ *	1.67	9.7
	9.68	100		17.14	100

Taulukko 6: Väräkallion #3-näytteestä otettujen SEM3 ja SEM4 alinäytteiden oksidianalyysit. SiO₂, Al₂O₃ ja Fe₂O₃ -pitoisuussuhteet sopivat Dornin IV-tyyppiin. Taulukkoa muotoiltu, taulukon lähde Krista Vajanto.

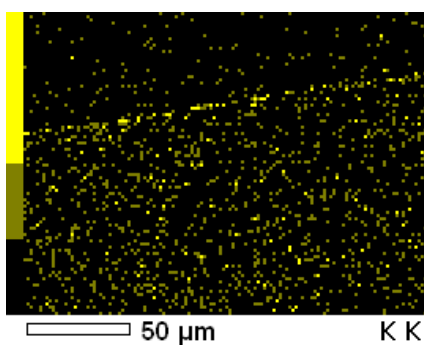
Rautaa oli näytteissä suhteellisen vähän, eikä se erottunut edes poikkileikkauksista, missä sen oletettiin näkyvän alkuaineanalyysikuvissa ja takaisinsironnassa oletetun punamultamaalin kohdalla. Joko pigmenttikerros oli kaikissa alinäytteissä liian ohut ja silikan liian paksult peittämä ja läpikäymä, tai näytettä sahatessa vahingoittunut juuri analysoitavista kohdista – tai kenties siinä ei olekaan kovin paljoa rautaa, vaikka punamultahypoteesi antaisikin niin olettaa?

Kuvat 25 b-k (alla) ovat on kokoelma Väräkallion (#3) näytteestä SEM4 tehtyjä analyysikuvia eri alkuaineiden suhteen. Kuvassa 25 a on tarkempi SEM-kuva tutkitusta pinnasta. Vahvempi väri tarkoittaa suurempaa pitoisuutta, mustat alueet alkuaineen puuttumista. Odotusten vastaisesti rauta (Fe) ei loista ainakaan selkeästi maalipinnasta – sama tulos saatiin kaikista tutkituista alinäytteistä. Sen sijaan kalium (K) assisioituu pigmenttikerrokseen kuvassa 25 b. Myös hiili (C) vaikuttaa mahdollisesti kuultavan silauksen halkeamakohtasta, mutta sen yhteys pigmenttikerrokseen jää

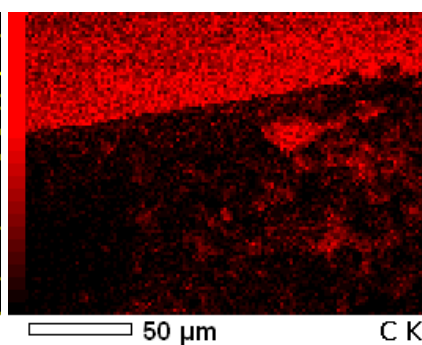
epäselväksi. Pii (Si), alumiini (Al) ja happi (O) assosioituvat selvästi silaukseen, fosfori (P) ja kalsium (Ca) vähemmän selvästi. Natrium (Na) ja rikki (S) ovat liian epäselviä tulkittaviksi.



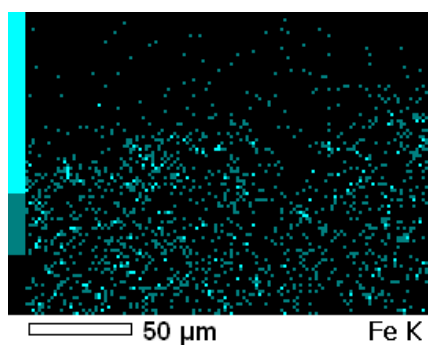
Kuva 25 (a): Pyyhkäisy-elektronimikroskooppikuva Värrikallio 4-näytteestä. Leikkauspinta ja pigmenttikerros kuvassa ylhäällä, silikakalvo katsojaan päin. Kuva: Krista Vajanto.



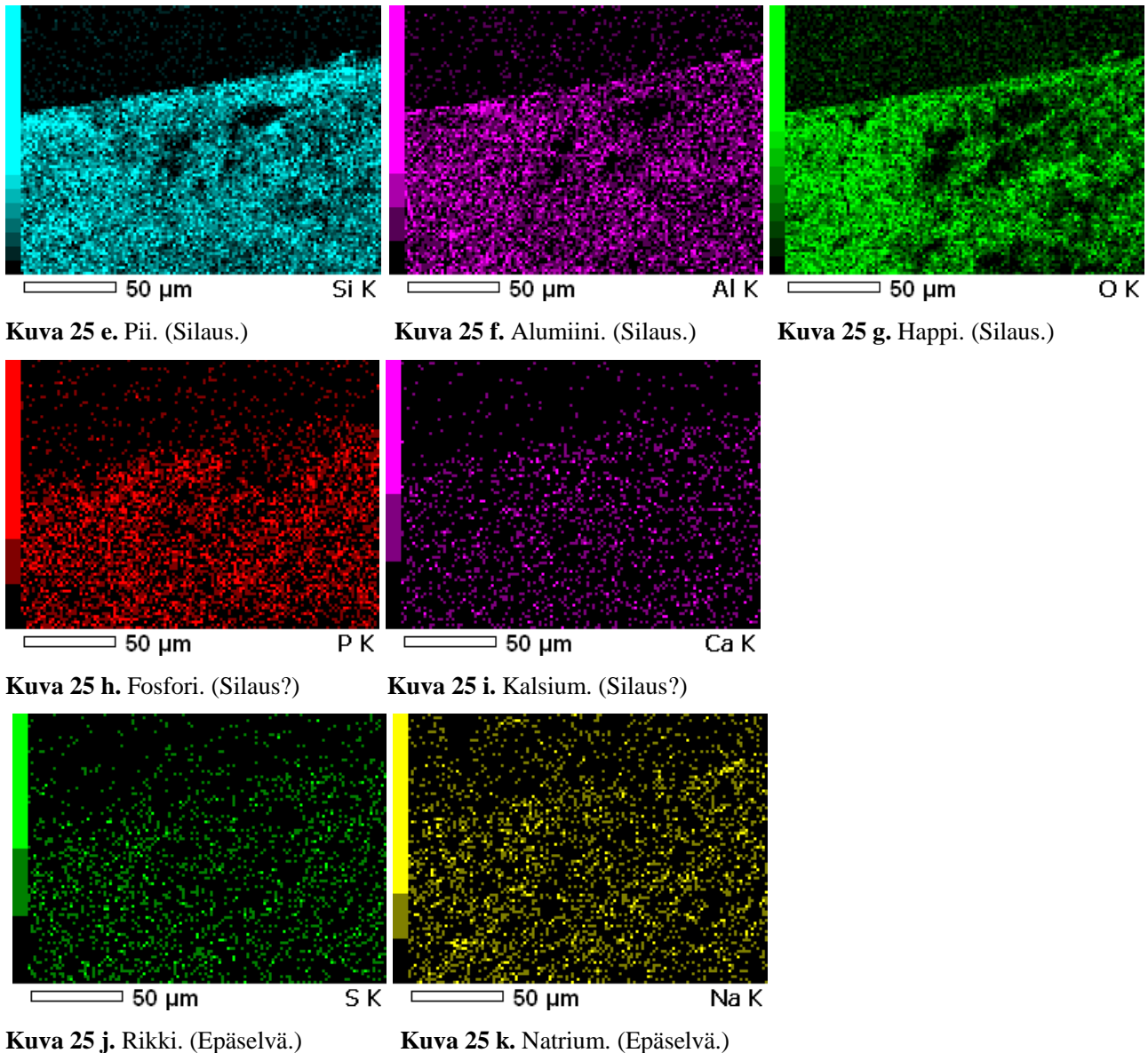
Kuva 25 b. Kalium. (Pigmentti.)



Kuva 25 c. Hiili. (Pigmentti?)



Kuva 25 d. Rauta. (Epäselvä/silaus.)



Kuvat 25 (b-k): SEM (JEOL) alkuaineanalyysin tulokset Väräkallio 4-näytteestä. Leikkauspinta kuvassa ylhäällä, silikakalvo katsojaan päin. Kuvat: Krista Vajanto.

Silikakalvojen rakenteesta kertovat kuvat (liitteessä 2) ovat erittäin hyödyllisiä kalvojen rakenteen ja erojen ymmärtämisessä. SEM-tulosten perusteella Väräkallio vaikuttaa lupaavalta uraanisarja-ajoittamisen kohteelta; se on kemiallisesti erittäin homogeeninen, sisältää paljon silikaa suhteessa alumiiniin ja rautaan, ja on rakenteeltaan massamainen, vaikka onkin mikrometritasolla paikoittain halkeillut. Halkeilun mekanismit voivat liittyä esimerkiksi kuivumiseen tai biogeokemialliseen rapautumiseen. Syrjäsalmen asu on puolestaan fragmentaarinen ja kompleksinen. Siihen vaikuttaa varmasti monenlaisia rapautumis- ja kertymisprosesseja, ainakin monimuotoisista mikroskoopilla havaituista litobionteista (jäkäliä, jonkinlaisia yksittäisiä kolossa eläviä euendoliitteja ja suuria

määriä pieniä pistemäisiä tummia litobiontteja, varsinkin näytteessä 1) päätellen.

6.3 LA-SC-ICP-MS

Alustava ^{238}U - ^{235}U - ^{234}U - ^{232}Th - ^{230}Th -määritys yhdestä Syrjäsalmen ja yhdestä Väräkallion alinäytteestä tehtiin GTK:n ultratason *in situ*-hivenainekoostumuksen mittaamiseen tarkoitettulla LA-SC-ICP-massaspektrometrillä. Laitevalinta Geologian tutkimuskeskuksen korkearesoluutioisten (HR) massaspektrometrien – LA-SC-ICP-MS:n (*Single Collector*) ja LA-MC-ICP-MS:n (*Multi-Collector*) – välillä tehtiin lopulta SC:n hyväksi sen suuremman tarkkuuden vuoksi, mikä on tärkeää pieniä pitoisuuksia mitattaessa. Alinäytteet valettiin epoksinappeihin ja niistä hiottiin esiin viistosti poikkileikkaus, jossa näkyy emokiveä, pigmenttikerrosta ja silikasilausta.

Analyysin tarkoituksena oli tutkia, onko silauksissa riittävästi uraania ^{234}U :n ja ^{230}Th ajoittamiseksi, ja saada käsitystä niiden detritaalisuudesta ^{232}Th :n avulla. Sivujuonteena olin kiinnostunut myös siitä, kuinka suureen spatiaaliseen tarkkuuteen päästään, jos ajoittaminen onnistuu – eli kuinka pienellä laserkraaterilla voitaisiin operoida silausten mahdollisesti jopa vain mikronitasoisten iäkerrosten kanssa. Nyt tehty määritys on esikartoitusta sen kannalta, onko ajoittaminen ylipäättään mahdollista silausten sisältämien uraani- ja toriumpitoisuuksien kannalta, ja kannattaako enempää näytteitä preparoida – ja laiteaikaa varata – varsinaisiin ajoitusanalyysiin.

Käytetty laite oli Nu InstrumentsTM AttoM SC-HR-ICP-MS yhdessä Photon MachinesTM 193 nm ultraviolettiaallonpituudella operoivan *excimer*-laserin kanssa. UV-aallonpituuksilla operoivat laserit mahdollistavat kylmäablaation, jossa kohde ei ehdi sulaa näytteenottokohdasta. Laseria ohjattiin Chromium 2.3-ohjelman avulla, ja laitteiston nimellisresoluutio on 300. Laitteistossa helium-kantajakaasu kuljettaa laserin irrottamat analyytit näytteenottokammioon luodusta tyhjiöstä argon-plasmaan. Kuvia laitteistosta, näytteenotosta sekä itse alinäytteistä on liitteessä 3.

Suurin todennäköinen virhetekijä analysoitavassa spektrissä on piikkien häntäminen, eli suhteessa paljon runsaampilukuisten isotooppien piikkien leviäminen pienempien piikkien päälle. – tässä laitteessa ei saada suodatettua Teknetiumin (Tc) vaikutusta spektristä pois. Laitteisto kalibroitiin asetusten optimoimiseksi ensin lasinappistandardilla, jossa oli 30 ppm uraania, mutta koska näytteessä ei ollut luonnollisia uraanin isotooppeja, laite kalibroitiin vielä alustavien säätöjen

jälkeen uudestaan luonnollista basalttilasikalibraattia käyttäen.

Kalibrointiasetuksina käytettiin silikaateille tarkoitettuja asetuksia. Näitä olivat laserkeilan 50 µm halkaisija, 400 pulssia, 10 Hz taajuus, 0,74 L/min argonvirta, vuontiheys 25 J/cm², 30 % 4 mJ teho, 20 sekunnin esiablaatio ja pysähdys, 25 sekunnin ohjelma, ja kaasun tausta-analyyttien analyysi.

Näytteistä paikannettiin ennen analyysiä mikroskoopin avulla sopivia kohtia laseria varten. Näkyvää kivilakua oli kummankin satunnaisesti valitun alinäytteen poikkileikkauksessa paksuimmillaan n. 100 µm (esimerkki Väräkallion alinäytteestä kuvassa 26, jossa silikasilaukset erottuvat laserin kohdalla näytteen leikkauspinnasta). Sekä Syrjäsalmen että Väräkallion näytteissä on visuaalisesti arvioiden myös potentiaalisesti paksumpia kohtia, jotka voisivat tarjota paremman spatiaalisen erottelukyvyn eri-ikäisten kerroksien välillä. Tarkempaa tietoa kalvon paksuudesta eri kohdissaan voisi saada esimerkiksi mikrotomografialla (*micro-CT*, *µCT*).



Kuva 26: Väräkallio, näyte 3_1. Näkymää Chromium 2.3 ohjelmassa. Lasersäteen halkaisija 85 µm. Laser on kohdistettu poikkileikkauksen silikasilaukseen, sen alapuolella näkyy emokiveä. Kuvannut Lahaye Yann.

Syrjäsalmen silikasilauksen uraanipitoisuus oli mittauksissa luokkaa 1-2 ppm. Alinäytettä tutkittiin myös poraamalla laserilla emokiven ja silikakalvon läpi epoksiin asti. Lasersäteen halkaisijaa, eli näytteenottoalaa, skaalattiin suuremmaksi paremman saannon saamiseksi – 50 µm:sta aina 100 µm:iin. Tässä alinäytteessä ei kuitenkaan ollut tarpeeksi ²³⁴U:ta tai ²³⁰Th:ta määrittämissä.

ylittämiseksi, ja detritaalisuudesta kertovan ^{232}Th :n määrä oli suuri suhteessa uraanin määrään.

Sen sijaan Väräkallion analyysit antoivat paljon lupaavampia tuloksia – uraania oli selvästi enemmän ja toriumia vähemmän kuin Syrjäsalmen näytteessä. Uraanin ^{234}U -isotoopin määrä vaikutti ensin silti jäävän liian vähäiseksi ylittääkseen laitteen määritysrajan, mutta 100 μm laserkeilan paikkeilla ^{234}U alkoi yhtäkkiä antaa satunnaisia määritysrajan ylittäviä tuloksia. 110 μm laserkeilan halkaisijalla, 40 % teholla, 20 Hz taajuudella ja 1500 pulssilla ^{234}U ja ^{230}Th alkoivat kumpikin näkyä 50-300 cps tasolla. Sopivan paksun silauksen yli laserilla pyyhkäisemällä, poikittain emokivestä epoksiin, voisi näillä laiteasetuksilla (tai kenties laserkeilaa vielä paremmin optimoimalla) saada riittävästi määritysrajan ylittäviä tuloksia ajoituksen tekemiseksi.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

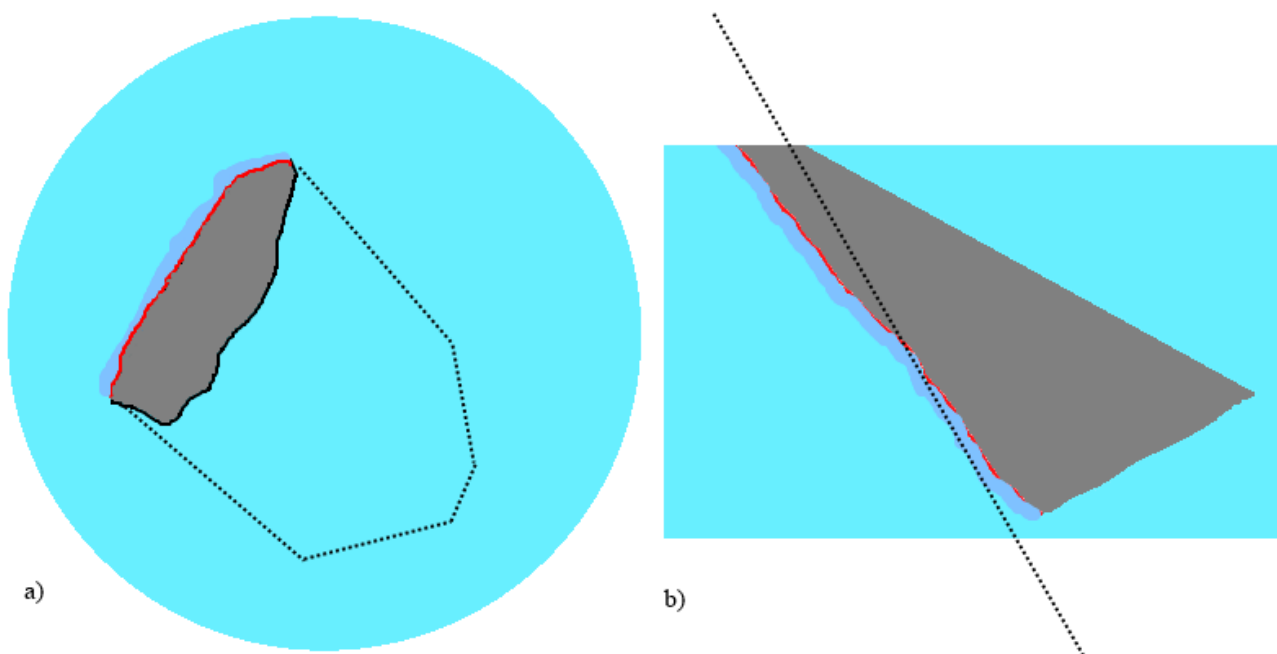
Syrjäsalmen ja Väräkallion silikasilaukset ovat selvästi keskenään erityyppisiä. Väräkallion kalvo edustaa SEM-oksidianalyysin perusteella Dornin tyyppiä IV, on asultaan massamainen ja homogeeninen, sisältää enemmän uraania ja vähemmän toriumia kuin Syrjäsalmi, ja saattaa soveltua uraanisarja-ajoittamiseen. Syrjäsalmen silaus puolestaan vaikuttaa joko detritaalisesti syntyneeltä, tai sellaiseksi rapautumisen seurauksena muuttuneelta; on köyhtynyt uraanista ja sisältää runsaasti detritaalista toriumia, ja on asultaan kompleksinen ja fragmentaarinen.

SEM-alkuaineanalyysin tulokset Väräkallion raudattoman oloisesta ja kaliumin suhteen rikastuneesta pigmentistä ovat kiinnostavia, mutta niiden perusteella ei voida vielä hypätä lopullisiin johtopäätöksiin – näytteitä pitäisi tutkia enemmän, ja laitteen analyysi pitäisi pystyä ohjaamaan varmuudella sellaiseen kohtaan, jossa on pigmenttiä. Nyt analysoitu ”maalikerros” saattoi olla vain sellaiselta kohdalta, jossa maalia sattui olemaan ohuemmin tai ei ollenkaan. Tussimerkkauksilla pyrittiin ohjaamaan näkymää sopivalle analysointikohdalle, mutta se on hyvin karkea menetelmä. Tumma väri leikkauspinnan kohdalla verrokkikuvassa 25 a – ja kaliumraita analyysikuviin – tosin kertovat ainakin jostakin kerroksellisuudesta näytteessä, ja rautaa ei onnistuttu löytämään leikkuspinnasta yhdestäkään neljästä tutkitusta Väräkallion SEM-näytteestä.

Jatkoa ajatellen seuraavaksi on ratkaistava mahdollisimman hyvä näytteenottostrategia mahdollisten ajoitustulosten saamiseksi Väräkallion näytteistä. Myös Syrjäsalmen näytteissä on selvästi paksuja ja eheitä, massamaisia, Väräkallion silausta muistuttavia kohtia – sellaisen tietoisesti valitun kohdan

analyysi voisi antaa parempaa selvyyttä Syrjäsalmen silikasilauksen luonteeseen, suuntaan tai toiseen. Näytteistä voisi analysoida samoilla menetelmillä myös pigmenttiä Resano *et al.* (2007) tapaan sen tutkimiseksi, erottuuko Värikallion pigmentistä rautaa, ja voiko eri kohdista otettujen näytteiden sanoa olevan todennäköisesti samasta vai eri maalierästä hivenaineprofiilin perusteella.

Näytteenottostrategiaksi esitän kuvan 27 b katkoviivan mukaista ratkaisua, jossa silausta otetaan esiin viistosti niin, että ”ylhäältä” (eli kuvassa vasemmalta oikealle) analysoitaessa saataisiin laserkeilan alle mahdollisimman suuri ja mahdollisimman samanikäinen pinta silausta kerrallaan. Nyt valitussa strategiassa silikakalvo erottuu ”läpikuultavana” helposti näytteistä (kuten voidaan nähdä esimerkiksi kuvassa 26, mutta vielä helpommin mikroskoopilla), mutta analysoitavissa olevan silauksen pinta-ala on pieni – jos laserkeilan halkaisijan on oltava 110 µm luokkaa, viistosti leikkaaminen mahdollisimman paksusta kohdasta (jossa silikan kertyminen on ollut nopeinta, ja ikäkerrokset ovat myös paksuimpia) olisi luultavasti paras strategia.



Kuva 27 a ja b: Kaaviokuva analysoitujen näytteiden asettelusta epoksinapeissa ylhäältä (a) ja sivusta (b). Katkoviivalla kuvassa (b) ehdotukseni uudesta leikkaussuunnasta, jossa kerralla laserkeilan alle saatavan, leikkauslinjasta kuvassa oikealle jäävän silauksen määrä saataisiin maksimoitua, ja samalla ikäkerrokset mahdollisimman erotelluiksi toisistaan. Näyte voitaisiin myös analysoida useasta eri kohdasta inversioiden ja kalvon epätasaisuuksien huomioimiseksi. Nyt kalvosta jää mielestäni liian paljon ”piiloon” emokiven taakse.

Lin *et al.* (2017) rohkaisevat tulokset alhaisen, jopa alle 100 cps ^{230}Th :n määrän käyttämisestä U-Th-ajoittamiseen laserparametrejä optimoimalla antavat toivoa, että Värikallion pitoisuudet

riittäisivät kenties myös ajoittamiseen – kyseessä olisi tietääkseni ensimmäinen suoralla laserablaatiolla saatu ajoitus esihistoriallisesta maalauskohteesta, ja samalla myös ensimmäinen onnistuneesti silikasilauksesta ajoitettu esihistoriallinen maalaus kalsiittisilausten sijaan (esim. Aubert 2012). Tiedän sähköpostinvaihdon perusteella, että silikapitoisia silauksia on yritetty kyllä ajoittaa vastaavalla menetelmällä kuin kalsiittisilauksia, mutta yritykset kaatuivat materiaalin liikaan detritalisuuteen – kuten Syrjäsalmen silauksen kohdalla saattaa käydä. En kuitenkaan tiedä, onko kyseessä ollut silikasilaus, vai onko silika ollut kalsiitissa detritalisena.

8 KESKUSTELUA

”The application of the U/Th method for the dating of prehistoric rock art is still experimental. Technical improvements (...) and fundamental research on the causes of errors are needed.”

Sauvet *et al.* (2017)

Uraanisarja-ajoittaminen on vanhastaan osa fossiilisten luiden ja hampaiden ajoittamisen työkalupakkia, mutta Suomessa on säilynyt jääkausien jäljiltä niin vähän fossiilista luuaineistoa, ettei menetelmä ole täällä kovin laajasti tunnettu arkeologien keskuudessa. Uraanisarjamenetelmät ovat kuitenkin erittäin monipuolisten materiaalien ja laajojen ajanjaksojen ajoittamiseen soveltuvia työkaluja, ja niiden ymmärtäminen voisi hyödyttää Suomessakin arkeologiaa tieteenalana – paitsi kalliomaalausten, myös muiden arkeologisten materiaalien ajoittamispotentialinsa vuoksi.

Geokemiallisten, radiokemiallisten ja jopa biologisten prosessien ymmärtäminen ainakin jollakin tasolla on kuitenkin keskeistä luonnontieteellisten menetelmien käyttäjälle, jotta saatuja tuloksia voidaan arvioida kaikki tekijät mukaan lukien, ei vain abstrakteina lukuina – kun ymmärrämme prosesseja lukujen takana, voimme pyrkiä hahmottamaan, mitkä kaikki tekijät ovat johtaneet nykytilanteeseen ja mahdollisesti vaikuttaneet tuloksiimme. Hyvin harvoin arkeologiset tai geologiset näytteet ovat ihanteellisia, kuin teoriakirjasta poimittuja esimerkkejä – luonnossa kaikki vaikuttaa kaikkeen, ja osa näytteistä saattaa soveltua johonkin analyysiin paremmin kuin toinen osa.

Toisaalta – vain tutkimalla lisää voimme oppia lisää. Saamamme tulokset voivat avata aivan uusia kysymyksiä, joita pelkän teorian perusteella emme olisi pystyneet johtamaan. Uusien polkujen raivaaminen johtaa kuitenkin usein väistämättä harha-askeliin, ja myös armottomaan kritiikkiin –

kuten Espanjan luolamaalausten ajoitusten (Pike *et al.* 2012; García-Diez *et al.* 2013; García-Diez *et al.* 2015) ympärillä yhä vellovasta keskustelusta (Bednarik 2012; Hellstrom 2012; Pike *et al.* 2017; Sauvet *et al.* 2017; Pons-Branchu *et al.* 2017; George 2019...) voidaan huomata. Tiimin ajoitustuloksia, jotka sijoittaisivat maalaukset kenties neandertalinihmisten tekemiksi, pidetään kriitikkojen keskuudessa mahdollisesti liian vanhoina, eikä ohuesta kalsiittikerroksesta voida varmuudella sanoa sen käyttäytyneen suljettuna systeeminä uraanin tai toriumin suhteen.

Toisaalta kritiikin esittäjät ovat saaneet oman osansa vastakritiikistä. Heidän vastustuksensa nähdään kärkevimmillään tarkoitushakuisena ja jääräpäisenä neandertalinihmisten abstraktien kykyjen – joista maalaustaide siis antaisi viitettä – mahdollisuudenkin kieltämisenä. Espanjan luolamaalausten kohdalla vastakkainasettelua lietsoo se, ettei radiohiiliajoitus mahdollista yli 50 000 vuotta vanhojen kohteiden ajoittamista. George (2019) ehdottaa erääksi mahdolliseksi ratkaisuksi luolien eri-ikäisiksi ajoitettujen maalausten pigmenttianalyysiä, jossa voitaisiin tutkia, vastaako käytetty maali muita maalauksia luolassa. Toisaalta tuore löytö viime vuodelta – jopa 210 000 vuotiaaksi ajoitettu mahdollinen nykyihmisen kallo Kreikasta – voi vielä asettaa kyseenalaiseksi maalausten tekijät, vaikka ajoitukset pitäisivätkin lopulta paikkansa.

Espanjan luolien ajoitustulosten osalta todellisuus tulee todennäköisesti vielä selviämään erilaisten ristiinajoitusmenetelmien kehittyessä, oli se mikä tahansa. Uraanisarjamenetelmät ovat kuitenkin jo olennainen osa monia ympäristötutkimuksia ja tieteellistä arkeologiaa (van Calsteren & Thomas 2006; Hellstrom & Pickering 2015). Myös Bednarik (2002) peräänkuuluttaa monia esihistoriallisen taiteen ajoitusmenetelmiä, jotka osoittavat selvää potentiaalia, mutta joita jostain syystä ei ole sovellettu vielä laajamittaisesti arkeologiassa. Yhtenä esimerkkinä hän mainitsee eräiden kivikalvotyyppejen – ferromagneettisten kivikalvomuodostumien – soveltumisen paleomagneettiseen ajoittamiseen. Vaikuttaakin siltä, että silikasilausten lisäksi myös monilla muilla erilaisissa kivisilauksilla on vielä paljon tutkimuspotentiaalia arkeologisen tutkimuksen kannalta.

Mikä tahansa menetelmä antaa luonnollisesti vääriä tuloksia, jos sitä yrittää soveltaa väärin oletuksin tai puutteellisin pohjatiedoin. Dutton *et al.* (2017) ovat peräänkuuluttaneet riittävien tietojen julkaisemista uraanisarjamenetelmällä saatujen ajoitusten yhteydessä, jotta ajoitustulokset olisivat myös lukijakunnan uudelleen laskettavissa annettujen tietojen perusteella, ja mahdollisesti tiedon karttuessa korjattavissakin esimerkiksi tarkempia hajoamisvakioiden (λ) arvoja käyttämällä. Myös mittausten kaikkien parametrien virherajat (mielellään 2σ tarkkuudella) kuuluisivat heidän mukaansa vähimmäisvaatimuksiin, kuten myös esimerkiksi käytetyt kalibrintimetodit. Olen heidän

kanssaan tästä samaa mieltä – vain avoimen ja toisinnettavissa olevan tutkimustiedon avulla voimme arvioida tutkimusten luotettavuutta nykyisten, ja myöhemmin myös tulevien, tieteellisten standardien mukaisesti.

Railsback *et al.* (2002) ovat mielestäni myös oikeilla jäljillä esittäessään U-Th-ajoitettavien saostumien petrografista ja geokemiallista esitutkimusta ennen ajoitettavien näytteiden valitsemista. Heidän tutkimansa tippukivimuodostelmat ovat geokemialtaan erilaisia kuin tutkimuksessani esitellyt silikakalvot, eivätkä kaikki menetelmät siksi käy silikakalvoille sellaisinaan, mutta periaate on oikea – jotkin saostumat soveltuvat ominaisuuksiensa perusteella paremmin ajoitusnäytteiksi kuin toiset. Tällaisia tekijöitä ovat ainakin detritaalisuus, silauksen eheys ja paksuus, ja luultavasti myös silauksen kemialliset pääkomponentit, joilla voi olla erilaisia geokemiallisia taipumuksia.

Toivon työni kantavan oman painonsa Suomen kalliomaalausten, uraanisarja-ajoitamisen ja kivisilaustutkimuksen tulevilla tutkimuskentillä. Näyteaineistosta on tarkoitus tehdä vielä ajoitusyritys ainakin Värikallion näytteiden osalta. Toivon saavani tilaisuuksia jatkaa vielä sen tutkimusta mm. analysoimalla pigmenttien koostumusta ja hivenainepitoisuuksia mahdollisen maaliainesten komponenttien ja eri maalierien toisistaan erottamisen kannalta. Näytteistä tehtävistä lisätutkimuksista aion kirjoittaa myös julkaisuja – niin tiedeyhteisön, kuin kaikkien muidenkin mahdollisesti kiinnostuneiden käyttöön.

LÄHTEET

Alexander, G.B., Heston, W.M. & Iler, R.K. 1954. "The solubility of amorphous silica in water." *The Journal of Physical Chemistry* 58(6): 453–455.

Amelin, Y. & Back, M. 2006. "Opal as a U–Pb geochronometer: Search for a standard." *Chemical Geology* 232: 67–86.

Andersen, M.B., Erel, Y. & Bourdon, B. 2009. "Experimental evidence for ^{234}U – ^{238}U fractionation during granite weathering with implications for $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in natural waters." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 4124–4141.

Aubert, M., O'Connor, S., McCulloch, M., Mortimer, G., Watchman, A. & Richer-LaFlèche, M. 2007. "Uranium-series dating rock art in East Timor." *Journal of Archaeological Science* 34: 991–996.

- Aubert, M. 2012. "A review of rock art dating in the Kimberley, Western Australia." *Journal of Archaeological Science* 39: 573–577.
- Aubert, M., Brumm, A., Ramli, M., Sutikna, T., Saptomo, E.W., Hakim, B., Morwood, M.J., van den Bergh, G.D., Kinsley, L. & Dosseto, A. 2014. "Pleistocene cave art from Sulawesi, Indonesia." *Nature* 514: 223–227.
- Bajo, P., Hellstrom, J., Frisia, S., Drysdale, R., Black, J., Woodhead, J., Borsato, A., Zanchetta, G., Wallace, M.W., Regattieri, E. & Haese, R. 2016. "'Cryptic' diagenesis and its implications for speleothem geochronologies." *Quaternary Science Reviews* 148: 17–28.
- Basu, A., Brown, S.T., Christensen, J.N., DePaolo, D.J., Reimus, P.W., Heikoop, J.M., Woldegabriel, G., Simmons, A.M., House, B.M., Hartmann, M. & Maher, K. 2015. "Isotopic and geochemical tracers for U(VI) reduction and U mobility at an in situ recovery U mine." *Environmental Science & Technology* 49: 5939–5947.
- Basu, H., Singhal, R.K., Pimple, M.V., Kumar, A. & Reddy, A.V.R. 2015. "Association and migration of uranium and thorium with silica colloidal particles in saturated subsurface zone." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303(3): 2283–2290.
- Becker, J.S., Pickhardt, C. & Dietze, H.-J. 2000. "Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the trace, ultratrace and isotope analysis of long-lived radionuclides in solid samples." *International Journal of Mass Spectrometry* 202: 283–297.
- Bednarik, R.G. 2002. "The dating of rock art: a critique." *Journal of Archaeological Science* 29: 1213–1233.
- Bednarik, R.G. 2012. "U-Th analysis and rock art: a response to Pike et al." *Rock Art Research* 29(2): 244–246.
- Bourdon, B., Bureau, S., Andersen, M.B., Pili, E. & Hubert, A. 2009. "Weathering rates from top to bottom in a carbonate environment." *Chemical Geology* 258: 275–287.
- van Calsteren, P. & Thomas, L. 2006. "Uranium-series dating applications in natural environmental science." *Earth-Science Reviews* 75: 155–175.
- Chemtob, S.M. & Rossman, G.R. 2014. "Timescales and mechanisms of formation of amorphous silica coatings on fresh basalts at Kīlauea Volcano, Hawai'i." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 286: 41–54.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Shen, C.-C., Polyak V.J., Asmerom, Y., Woodhead, J., Hellstrom, J., Wang, Y., Kong, X., Spötl, C., Wang, X. & Alexander E.C. Jr. 2013. "Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry."

Earth and Planetary Science Letters 371–372: 82–91.

Cumberland, S.A., Douglas, G., Grice, K. & Moreau, J.W. 2016. “Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes.” *Earth-Science Reviews* 159: 160–185.

Dickin, A.P. 2005. “Radiogenic isotope geology.” Toinen painos. Cambridge University Press, New York.

Dixon, J. C., Thorn, C. E., Darmody, R. G. & Campbell, S. W. 2002. “Weathering rinds and rock coatings from an Arctic alpine environment, northern Scandinavia.” *GSA Bulletin* 114: 226–238.

Dorale, J.A., Edwards, R.L., Alexander, E.C. Jr, Shen, C.-C., Richards, D.A. & Cheng, H. 2007. “Uranium-series dating of speleothems: Current techniques, limits & applications.” *Studies of Cave Sediments: Physical and Chemical Records of Paleoclimate*. Uudistettu painos. Springer, New York.

Dorn, R.I. 1998. “Rock coatings.” *Developments in Earth Surface Processes* 6. Ensimmäinen painos. Elsevier, Amsterdam.

Dorn, R.I. 2012. “Formation of silica glaze rock coatings through water vapor interactions.” *Physical Geography* 33(1): 21–31.

Dreissig, I., Weiss, S., Hennig, C., Bernhard, G. & Zänker, H. 2011. “Formation of uranium(IV)-silica colloids at near-neutral pH.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 352–367.

Dutton, A., Rubin, K., McLean, N., Bowring, J., Bard, E., Edwards, R.L., Henderson, G.M., Reid, M.R., Richards, D.A., Sims, K.W.W., Walker, J.D. & Yokoyama, Y. 2017. “Data reporting standards for publication of U-series data for geochronology and timescale assessment in the earth sciences.” *Quaternary Geochronology* 39: 142–149.

Fairchild, I.J. & Baker, A. 2012. “Speleothem science: From process to past environments.” *Blackwell Quaternary Geoscience Series*. Ensimmäinen painos. Wiley-Blackwell, e-kirja. ISBN: 9781444361094.

Falguères, C., Bahain, J.-J., Tozzi, C., Boschian, G., Dolo, J.-M., Mercier, N., Valladas, H. & Yokoyama, Y. 2008. “ESR/U-series chronology of the Lower Palaeolithic palaeoanthropological site of Visogliano, Trieste, Italy.” *Quaternary Geochronology* 3: 390–398.

Fleischer, R.L. 1980. “Isotopic disequilibrium of uranium: alpha-recoil damage and preferential solution effects.” *Science* 207: 979–981.

García-Diez, M., Hoffmann, D. L., Zilhão, J., Heras, C. de las Lasheras, J.A., Montes, R. & Pike, A.W.G. 2013.

“Uranium series dating reveals a long sequence of rock art at Altamira Cave (Santillana del Mar, Cantabria).” *Journal of Archaeological Science* 40: 4098–4106.

García-Diez, M., Garrido, D., Hoffmann, D.L., Pettitt, P.B., Pike, A.W.G. & Zilhão, J. 2015. “The chronology of hand stencils in European Palaeolithic rock art: implications of new U-series results from El Castillo Cave (Cantabria, Spain).” *Journal of Anthropological Sciences* 93: 1–18.

Gascoyne, M. 1992. “Geochemistry of the actinides and their daughters.” *Uranium-series Disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental sciences*. Toinen painos. Koonneet Ivanovich, M. & Harmon, R.S. Clarendon Press, Oxford.

Genty, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Valladas, H., Blamart, D., Massault, M., Geneste, J.-M. & Clottes, J. 2004. “TIMS U/Th and ^{14}C AMS ages of the Chauvet cave stalagmites: interest for the chronology of natural and human events of the cave.” *Comptes Rendus Palevol* 3: 629–642.

George, A. 2019. “Neanderthals’ cave art skills questioned in dispute over age of images.” *New Scientist* 11/2019: 3 s.

Golubic, S., Friedmann, I. & Schneider, J. 1981. “The lithobiontic ecological niche, with special reference to microorganisms.” *Journal of Sedimentary Petrology* 51(2): 475–478.

Grün, R., Aubert, M., Joannes-Boyau, R. & Moncel, M.-H. 2008. “High resolution analysis of uranium and thorium concentration as well as U-series isotope distributions in a Neanderthal tooth from Payre (Ardèche, France) using laser ablation ICP-MS.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 5278–5290.

Heinen, W. & Lauwers, A.M. 1988. “Leaching of silica and uranium and other quantitative aspects of the lithobiontic colonization in a radioactive thermal spring.” *Microbial Ecology* 15(2): 135–149.

Hellstrom, J. 2006. “U-Th dating of speleothems with high initial ^{230}Th using stratigraphical constraint.” *Quaternary Geochronology* 1: 289–295.

Hellstrom, J. 2012. “Absolute Dating of Cave Art.” *Science* 336: 1387–1388.

Hellstrom, J. & Pickering, R. 2015. “Recent advances and future prospects of the U–Th and U–Pb chronometers applicable to archaeology.” *Journal of Archaeological Science* 56: 32–40.

Hoffmann, D. L., Spötl, C. & Mangini, A. 2009. “Micromill and in situ laser ablation sampling techniques for high spatial resolution MC-ICPMS U-Th dating of carbonates.” *Chemical Geology* 259: 253–261.

- Hou, X. 2011. "Determination of Long-lived Radionuclides in the Environment using ICP-MS and AMS." *Journal of Analytical Science & Technology* 2(A): 120–124.
- Hu, N, Ding, D., Li, S., Tan, X., Li, G., Wang, Y. & Xu, F. 2016. "Bioreduction of U(VI) and stability of immobilized uranium under suboxic conditions." *Journal of Environmental Radioactivity* 154: 60–67.
- Iler, R.K. 1973. "Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in water." *Journal of Colloid and Interface Science* 43(2): 399–408.
- Ivanovich, M., Latham, A.G. & Ku, T.-L. 1992. "Uranium-series disequilibrium applications in geochronology." *Uranium-series Disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental sciences*. Toinen painos. Koonneet Ivanovich, M. & Harmon, R.S. Clarendon Press, Oxford.
- Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.E., Bentley, W.C. & Essling, A.M.. 1971. "Precision measurement of half-lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U ." *Physical Review C* 4: 1889–1906.
- Kinnunen, K.A. 1989. "Suomen fluoresoivat mineraalit: luettelo, esiintymiskarttoja ja malmiennustearvio." Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti M 10/89.
- Kinnunen, K.A. & Ikonen, L. 1991. "Opal – a new hydromorphic precipitate type from gravel deposits in southern Finland." *Bulletin of the Geological Society of Finland* 63(2): 95–104.
- LaHaye, N.L., Harilal, S.S., Diwakar, P.K. & Hassanein, A. 2013. "The effect of laser pulse duration on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and detection limits in fs-LA-ICP-MS." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28: 1781–1787.
- Lahelma, A. 2008. "A touch of red: Archaeological and ethnographic approaches to interpreting Finnish rock paintings." *Iskos* 15. The Finnish Antiquarian Society, Vaasa.
- Lampén, M. 2013. "Distribution and origin of uranium and thorium in ancient roman mortars: A radiochemical study of uranium and thorium in ancient roman mortars and volcanic deposits with alpha spectrometry and mass spectrometric methods." *Lisensiaatintyö*. Helsingin yliopisto, Radiokemian laboratorio, Helsinki.
- Langmuir, D. 1978. "Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 547–569.
- Langworthy, K.A., Krinsley, D H. & Dorn, R.I. 2010. "High resolution transmission electron microscopy

evaluation of silica glaze reveals new textures.” *Earth Surface Processes and Landforms* 35: 1615–1620.

Lauri, L.S., Pohjola, E. & Äikäs, O. 2010. “Selvitys Suomen kallioperän U-pitoisuudesta.” Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti M10/2010/53.

Lehto, J. & Hou, X. 2011. “Chemistry and analysis of radionuclides. Laboratory techniques and methodology.” WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Lin, Y., Jochum, K.P., Scholz, D., Hoffmann, D.L., Stoll, B., Weis, U. & Andreae, M.O. 2017. “In-situ high spatial resolution LA-MC-ICPMS $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating enables detection of small-scale age inversions in speleothems.” *Solid Earth Sciences* 2: 1–9.

López-Martínez, R., Barragán, R., Beraldi-Campesi, H., Lánzos, T., Vidal Romaní J.R., Aubrecht, R., Bernal Uruchurtu, J.P., Pi Puig, T. & Espinasa-Pereña, R. 2016. “Morphological and mineralogical characterization of speleothems from the Chimalacatepec lava tube system, Central Mexico.” *International Journal of Speleology* 45(2): 111–122.

Lundberg, J., Brewer-Carias, C. & McFarlane, D.A. 2010. “Preliminary results from U–Th dating of glacial-interglacial deposition cycles in a silica speleothem from Venezuela.” *Quaternary Research* 74: 113–120.

Lundberg, J., Brewer-Carias, C. & McFarlane, D.A. 2018. “On biospeleothems from a Venezuelan tepui cave: U–Th dating, growth rates, and morphology.” *International Journal of Speleology* 47(3): 361–278.

Makhalanyane, T.P., Pointing, S.B. & Cowan, D.A. 2014. “Lithobionts: Cryptic and Refuge Niches.” *Antarctic Terrestrial Microbiology*, ensimmäinen painos. Koonnut Cowan, D.A. Springer, Berlin, Heidelberg.

Marshall, D., Ghaleb, B., Countess, R. & Gabities, J. 2009. “Preliminary paleoclimate reconstruction based on a 12,500 year old speleothem from Vancouver Island, Canada: stable isotopes and U–Th disequilibrium dating.” *Quaternary Science Reviews* 28: 2507–2513.

Massey, M.S., Lezama-Pacheco, J.S., Nelson, J.M., Fendorf, S. & Maher, K. 2014. “Uranium incorporation into amorphous silica.” *Environmental Science & Technology* 48: 8636–8644.

Méjean, P., Garduño-Monroy, V.-H., Pinti, D.L., Ghaleb, B., Bouvier, L., Gomez-Vasconcelos, M.G. & Tremblay, A. 2015. “U–Th dating of broken speleothems from Cacahuamilpa cave, Mexico: Are they recording past seismic events?” *Journal of South American Earth Sciences* 57: 23–31.

Mertz-Kraus, R., Jochum, K.P., Sharp, W.D., Stoll, B., Weisa, U. & Andreae, M.O. 2010. “In situ ^{230}Th – ^{232}Th –

^{234}U – ^{238}U analysis of silicate glasses and carbonates using laser ablation single-collector sector-field ICP-MS.” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25: 1895–1904.

Michel, V., Falguères, C. & Yokoyama, Y. 1997. “Uranium content and U-Th dating of fossil bones and dental tissues from Lazaret cave.” *Earth & Planetary Sciences* 325: 381–387.

Michel, V., Yokoyama, Y., Falguères, C. & Ivanovich, M. 2000. “Problems Encountered in the U-Th Dating of Fossil Red Deer Jaws (Bone, Dentine, Enamel) from Lazaret Cave: a Comparative Study with Early Chronological Data.” *Journal of Archaeological Science* 27: 327–340.

Natrajan, L.S., Swinburne, A.N., Andrews, M.B., Randall, S. & Heath, S.L. 2014. “Redox and environmentally relevant aspects of actinide(IV) coordination chemistry.” *Coordination Chemistry Reviews* 266–267: 171–193.

Neymark, L.A., Amelin, Y.V. & Paces, J.B. 2000. “ ^{206}Pb – ^{230}Th – ^{234}U – ^{238}U and ^{207}Pb – ^{235}U geochronology of Quaternary opal, Yucca Mountain, Nevada.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(17): 2913–2928.

Neymark, L.A. & Paces, J.B. 2000. “Consequences of slow growth for ^{230}Th /U dating of quaternary opals, Yucca Mountain, NV, USA.” *Chemical Geology* 164: 143–160.

Neymark, L.A. & Amelin, Y.V. 2008. “Natural radionuclide mobility and its influence on U–Th–Pb dating of secondary minerals from the unsaturated zone at Yucca Mountain, Nevada.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 2067–2089.

Noseck, U., Brasser, T., Suksi, J., Havlová, V., Hercik, M., Denecke, M.A. & Förster, H.-J. 2008. “Identification of uranium enrichment scenarios by multi-method characterisation of immobile uranium phases.” *Physics and Chemistry of the Earth* 33: 969–977.

Onac, B.P., Viehmann, I., Lundberg, J., Lauritzen, S.-E., Stringer, C. & Popiță, V. 2005. “U–Th ages constraining the Neanderthal footprint at Vârtop Cave, Romania.” *Quaternary Science Reviews* 24: 1151–1157.

Peresani, M., Cremaschi, M., Ferraro, F., Falguères, C., Bahain, J.-J., Gruppioni, G., Sibilila, E., Quarta, G., Calcagnile, L. & Dolo, J.-M. 2008. “Age of the final Middle Palaeolithic and Uluzzian levels at Fumane Cave, Northern Italy, using ^{14}C , ESR, $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ and thermoluminescence methods.” *Journal of Archaeological Science* 35: 2986–2996.

Perkins, W.T., Pearce, N.J.G. & Jeffries, T.E. 1992. “Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: A new technique for the determination of trace and ultra-trace elements in silicates.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 475–482.

- Pickering, R., Hancox, P.J., Lee-Thorp, J.A., Grün, R., Mortimer, G.E., McCulloch, M. & Berger, L.R. 2007. "Stratigraphy, U-Th chronology, and paleoenvironments at Gladysvale Cave: insights into the climatic control of South African hominin-bearing cave deposits" *Journal of Human Evolution* 53: 602–619.
- Pike, A.W.G., Gilmour, M., Pettitt, P., Jacobi, R., Ripoll, S., Bahn, P. & Muñoz, F. 2005. "Verification of the age of the Palaeolithic cave art at Creswell Crags, UK." *Journal of Archaeological Science* 32: 1649–1655.
- Pike, A.W.G., Hoffmann, D.L., García-Diez, M., Pettitt, P., Alcolea, J., De Balbín, R., González-Sainz, C., de las Heras, C., Lasheras, J. A., Montes, R. & Zilhão, J. 2012. "U-Series Dating of Paleolithic Art in 11 Caves in Spain." *Science* 336: 1409–1413.
- Pike, A.W.G., Hoffmann, D.L., Pettitt, P.B., García-Diez, M. & Zilhao, J. 2017. "Dating Palaeolithic cave art: Why U–Th is the way to go." *Quaternary International* 432: 41–49.
- Plagnes, V., Causse, C., Fontugne, M., Valladas, H., Chazine, J.-M. & Fage, L.-H. 2003. "Cross dating (Th/U-¹⁴C) of calcite covering prehistoric paintings in Borneo." *Quaternary Research* 60: 172–179.
- Pons-Branchu, E., Fontugne, M., Michel, V. & Valladas, H. 2017. "Comment on: "Uranium-thorium dating method and Palaeolithic rock art" by Sauvet et al." *Quaternary International* 432(B): 93–95.
- Railsback, L. B., Dabous, A.A., Osmond, J.K. & Fleisher, C.J. 2002. "Petrographic and geochemical screening of speleothems for U-series dating: an example from recrystallized speleothems from Wadi Sannur Cavern, Egypt." *Journal of Cave and Karst Studies* 64(2): 108–116.
- Rasilainen, K. & Suksi, J. 1992. "Uraanisarjojen radioaktiivisten epätasapainojen kvantitatiivisesta tulkinnasta." Valtion teknillinen tutkimuskeskus, *VTT Tiedotteita* 1404. VTT Offsetpaino, Espoo.
- Resano, M., García-Ruiz, E., Alloza, R., Marzo, M.P., Vandenabeele, P. & Vanhaecke, F. 2007. "Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the characterization of pigments in prehistoric rock art." *Analytical Chemistry* 79(23): 8947–55.
- Rumbaugh, E. 2019. "Extracellular Polymeric Substances - the "glue" binding floc & biofilms." Biological waste treatment expert -verkkosivusto. Web-osoite: <https://www.biologicalwasteexpert.com>. Luettu 31.1.2020.
- Saleh, A.Sh., Lee, J.-Y., Jo, Y. & Yun, J.-I. 2018. "Uranium(VI) sorption complexes on silica in the presence of calcium and carbonate." *Journal of Environmental Radioactivity* 182: 63–69.

- Sanna, L., Saez, F., Simonsen, S., Constantin, S., Calaforra, J.M., Forti, P. & Lauritzen, S.-E. 2010. "Uranium-series dating of gypsum speleothems: methodology and examples." *International Journal of Speleology* 39: 35–46.
- Sauvet, G., Bourrillon, R., Conkey, M., Fritz, C., Gárate-Maidagan, D., Rivero Vilá, O., Tosello, G. & White, R. 2017. "Uranium–thorium dating method and Palaeolithic rock art." *Quaternary International* 432(B): 86-92.
- Schindler, M., Fayek, M., Courchesne, B., Kyser, K. & Hawthorne, F.C. 2017. "Uranium-bearing opals: Products of U-mobilization, diffusion, and transformation processes." *American Mineralogist* 102: 1154–1164.
- Schwarcz, H.P. & Blackwell, B.A. 1992. "Archaeological applications." *Uranium-series Disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental sciences*. Toinen painos. Koonneet Ivanovich, M. & Harmon, R.S. Clarendon Press, Oxford.
- Seitsonen, O. 2005. "Shoreline displacement chronology of rock paintings at Lake Saimaa, eastern Finland." *Before Farming: The Archaeology and Anthropology of Hunter-Gatherers* 1(4): 1–21.
- Shen, C.-C., Lin, H.-T., Chu, M.-F., Yu, E.-F., Wang, X. & Dorale, J.A. 2006. "Measurements of natural uranium concentration and isotopic composition with permil-level precision by inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry." *Geochemistry Geophysics Geosystems* 7(9): 1–10.
- Shen, C.-C., Wua, C.-C., Cheng, H., Edwards, R.L., Hsieh, Y.-T., Gallet, S., Chang, C.-C., Li, T.-Y., Lam, D.D., Kano, A., Hori, M., Spötl, C. 2012. "High-precision and high-resolution speleothem Th-230 dating by MC-ICP-MS with SEM protocols." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 99: 71–86.
- Simons, S. 2003. "Application of SHRIMP for U-Pb and U-series dating of opal." *Advances in Regolith: Proceedings of the CRC LEME Regional Regolith Symposia*. Koonnut Roach, I.C. Cooperative Research Centre for Landscape Environments and Mineral Exploration, Bentley, WA.
- Suksi, J. & Rasilainen, K. 1996. "On the role of α -recoil in uranium migration – some findings from the Palmottu natural analogue site, SW Finland." *Radiochimica Acta* 74: 297–302.
- Taçon, P.S.C., Aubert, M., Gang, L., Decong, Y., Hong, L., May, S.K., Fallon, S., Xueping, J., Curnoe, D. & Herries, A.I.R. 2012. "Uranium-series age estimates for rock art in southwest China." *Journal of Archaeological Science* 39: 492–499.
- Takeno, N. 2005. "Atlas of Eh-pH diagrams." *Geological survey of Japan open file report* 419.

- Trevors, J. 1997. "Bacterial evolution and silicon." *Antonie Van Leeuwenhoek* 71: 271–276.
- Tuccimei, P., Soligo, M., Ginés, J., Ginés, A., Fornós, J., Kramers, J. & Villa, I.M. 2010. "Constraining Holocene sea levels using U-Th ages of phreatic overgrowths on speleothems from coastal caves in Mallorca (Western Mediterranean)." *Earth Surface Processes and Landforms* 35: 782–790.
- Turunen, P. 2007. "Havaintoja uraanimin gamma-säteilyspektristä." Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti Q 25.13/2007/9.
- Vidal Romaní, J.R., Sánchez, J.S., Rodríguez, M.V. & Mosquera, D.F. 2010. "Speleothem development and biological activity in granite cavities." *Biogeomorphology: as fundamental as fun* 16(4): 337–346.
- Virkanen, J. 2007. "ICP-MS-analyysi geologisessa ja maantieteellisessä tutkimuksessa." *Terra* 119: 125–131.
- Wang, X., Johnson, T.M. & Lundstrom, C.C. 2015. "Low temperature equilibrium isotope fractionation and isotope exchange kinetics between U(IV) and U(VI)." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 158: 262–275.
- Watanabe, Y. & Nakai, S. 2007. "Accurate U–Th radioactive disequilibrium analyses of carbonate rock samples using commercially available U and Th reagents and multi-collector ICP-MS." *Microchim Acta* 156: 289–295.
- Watchman, A. 1990. "What are silica skins and how are they important in rock art conservation?" *Australian Aboriginal Studies* 1: 21–29.
- Whitehead, N.E., Ditchburn, R.G., Williams, P.W. & McCabe, W.J. 1999. "²³¹Pa and ²³⁰Th contamination at zero age: a possible limitation on U/Th series dating of speleothem material." *Chemical Geology* 156: 359–366.
- Zepeda Mendoza, M.L., Lundberg J., Ivarsson, M., Campos, P., Nylander, J.A.A., Sallstedt, T. & Dalen, L. 2016. "Metagenomic analysis from the interior of a speleothem in Tjüv-Ante's cave, Northern Sweden." *PLoS ONE* 11(3): e0151577.
- Öhman, T. 2018. "Kaunis ja kiehtova kvartsi." Näyttelyjulkaisu. Järviseutu-Seura ry, Kraatterijärven mineraalimaailma -hanke.
- Östhols, E. 1995. "Thorium sorption on amorphous silica." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(7): 1235–1249.

LIITTEET

Liite 1: Näytteiden mikroskooppikuvat.

- Liite 1-1: Syrjäsalmi näyte #1-1. Photomerge. Poikkileikkausta.
- Liite 1-2: Syrjäsalmi näyte #1-1. Photomerge.
- Liite 1-3: Syrjäsalmi näyte #2-1. Photomerge.
- Liite 1-4: Syrjäsalmi näyte #1-2: Photomerge.
- Liite 1-5: Syrjäsalmi näyte #2-2. Photomerge.
- Liite 1-6: Värikallio näyte #1-1. Photomerge.
- Liite 1-7: Värikallio näyte #1-2. Photomerge.
- Liite 1-8: Värikallio näyte #1-3. Originaalikuva.
- Liite 1-9: Värikallio näyte #1-4. Originaalikuva.
- Liite 1-10: Värikallio näyte #1-5. Originaalikuva.
- Liite 1-11: Värikallio näyte #1-6. Originaalikuva.
- Liite 1-12: Värikallio näyte #2. Photomerge.
- Liite 1-13: Värikallio näyte #3-1. Photomerge.
- Liite 1-14: Värikallio näyte #3-2. Photomerge.
- Liite 1-15: Värikallio näyte #3-3. Photomerge.
- Liite 1-16: Värikallio näyte #3-4. Photomerge.
- Liite 1-17: Värikallio näyte #3-5. Photomerge.
- Liite 1-18: Värikallio näyte #3-6. Originaalikuva.
- Liite 1-19: Värikallio näyte #3-7. Originaalikuva.
- Liite 1-20: Värikallio näyte #3-8. Originaalikuva.
- Liite 1-21: Värikallio näyte #3-9. Originaalikuva.
- Liite 1-22: Värikallio näyte #3-10. Originaalikuva.

Liite 2: SEM-kuvia.

- Liite 2-1: Alkuaineanalyysispektri.
- Liite 2-2: Värikallio (#3) SEM3 ja SEM4-alinäytteet.
- Liite 2-3: Värikallio 4. Silauksen pintarakenne.
- Liite 2-4: Värikallio 4. Silauksen pintarakenne.
- Liite 2-5: Värikallio 4. Silauksen pintarakenne.
- Liite 2-6: Värikallio 4. Silauksen pintarakenne.
- Liite 2-7: Syrjäsalmi. Silauksen pintarakenne.
- Liite 2-8: Syrjäsalmi. Silauksen pintarakenne.

Liite 3: LA-SC-ICP-MS-kuvia.

- Liite 3-1: Analyysilaitteistoa.
- Liite 3-2: Värikallio, näyte 3_1, näytteenottokohta 1.
- Liite 3-3: Värikallio, näyte 3_1, näytteenottokohta 2.

Liite 1: Näytteiden mikroskooppikuvat.



Liite 1-1: Syrjäsalmi näyte #1-1. Photomerge. Murtumapintaa, jossa maalia. Silikakalvo vasemmalla. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-2: Syrjäsalmi näyte #1-1. Photomerge. Maalipinta ja sitä peittävä jäkäläinen kivikalvo katsojaan päin.
Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-3: Syrjäsalmi näyte #2-1. Photomerge. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-4: Syrjäsalmi näyte #1-2: Photomerge. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-5: Syrjäsalmi näyte #2-2. Photomerge. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-6: Värikallio näyte #1-1. Photomerge. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



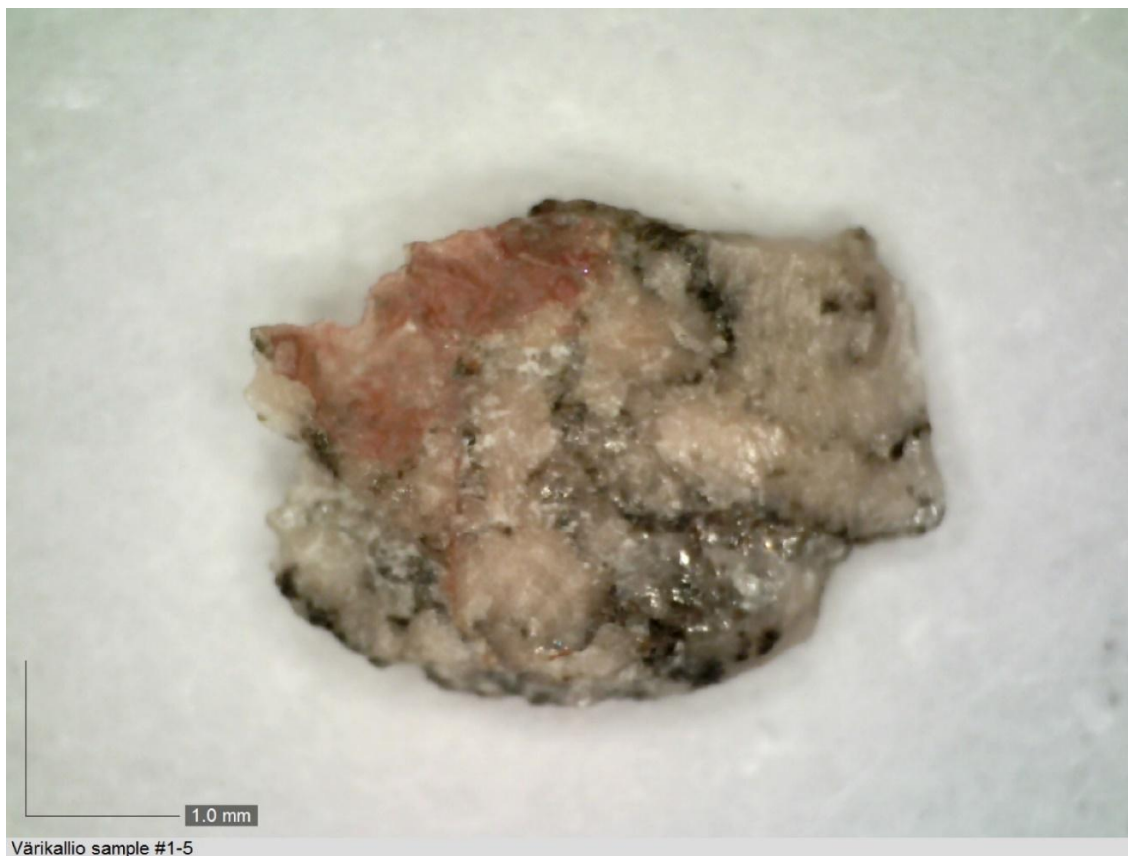
Liite 1-7: Värikallio näyte #1-2. Photomerge. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-8: Värikallio näyte #1-3. Originaalikuva. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-9: Värikallio näyte #1-4. Originaalikuva. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



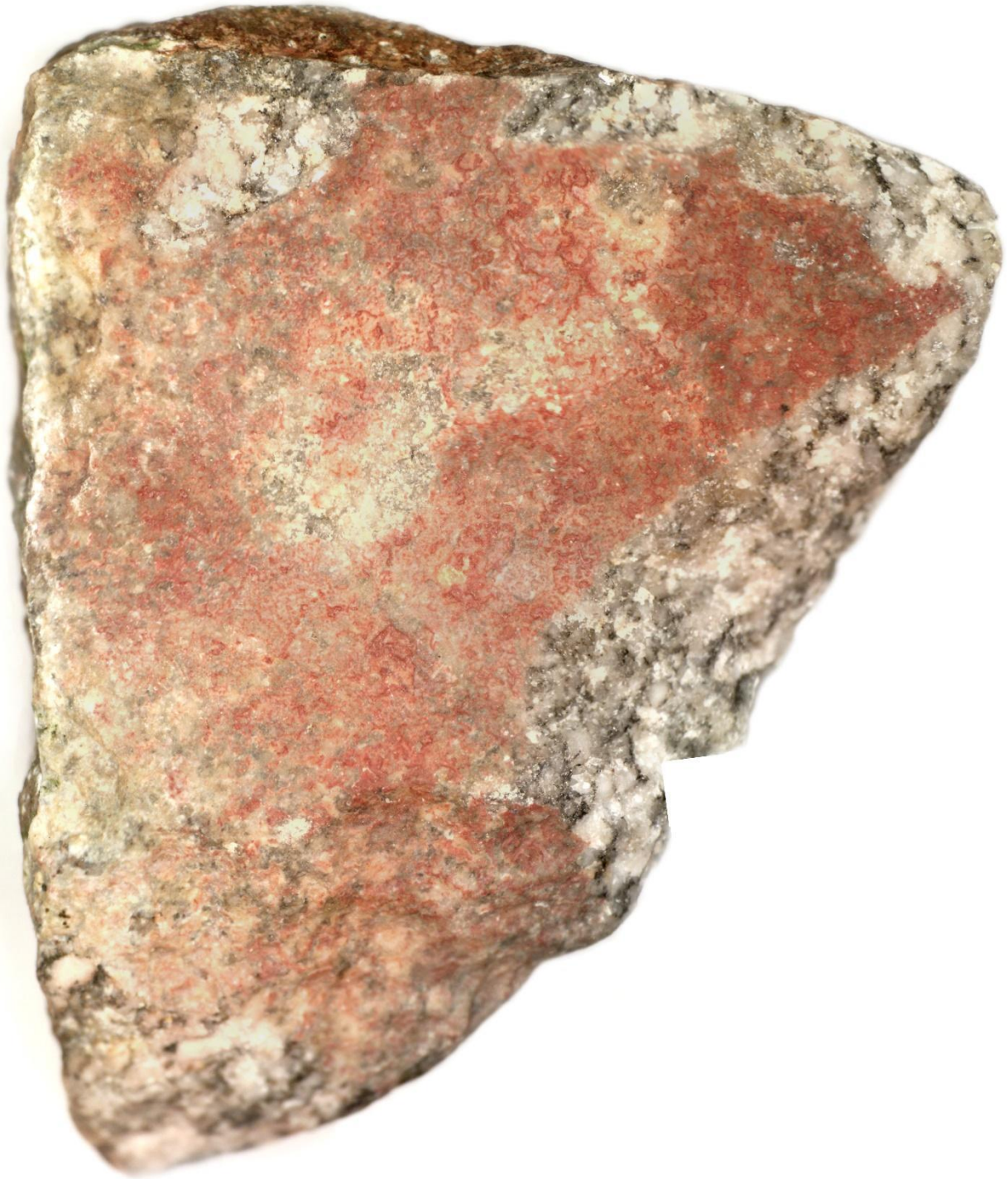
Liite 1-10: Värikallio näyte #1-5. Originaalikuva. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-11: Värikallio näyte #1-6. Originaalikuva. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-12: Värikallio näyte #2. Photomerge. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-13: Värikallio näyte #3-1. Photomerge. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-14: Värikallio näyte #3-2. Photomerge. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-15: Värikallio näyte #3-3. Photomerge. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-16: Värikallio näyte #3-4. Photomerge. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



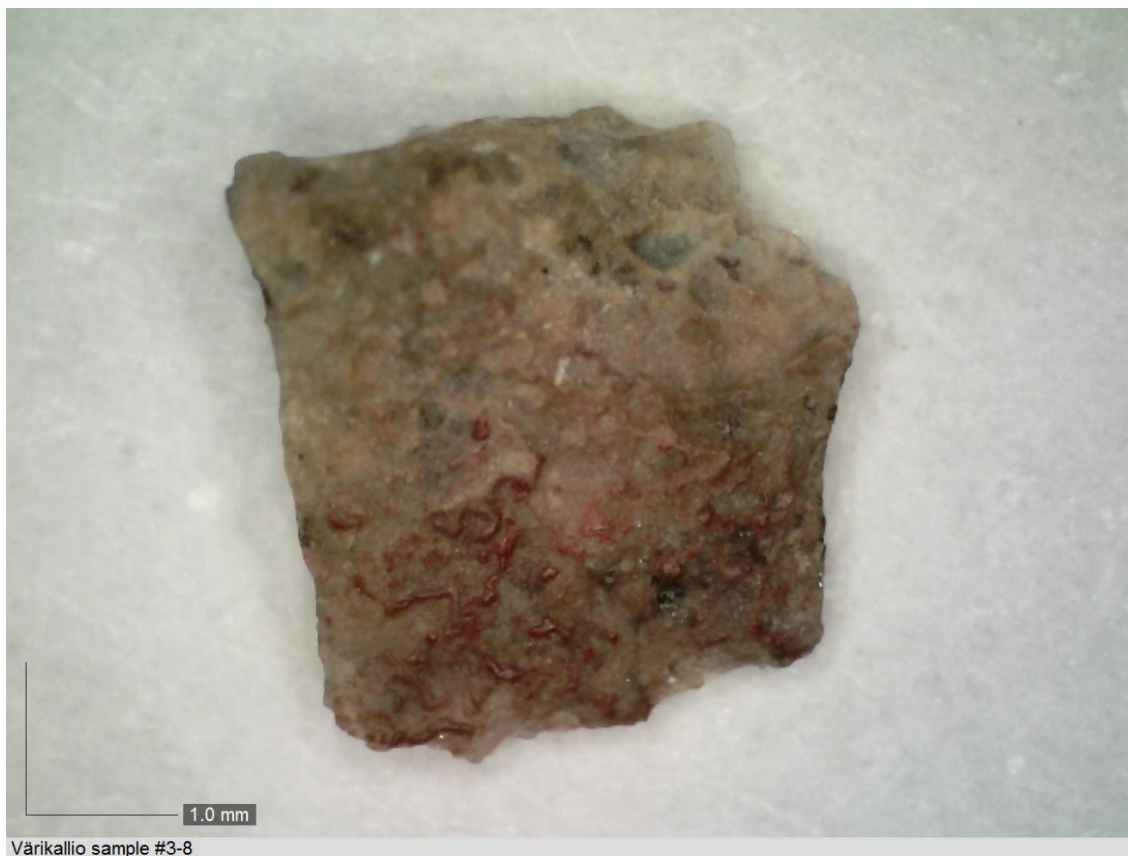
Liite 1-17: Värikallio näyte #3-5. Photomerge. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-18: Värikallio näyte #3-6. Originaalikuva. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-19: Värikallio näyte #3-7. Originaalikuva. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 1-20: Värrikallio näyte #3-8. Originaalikuva. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.

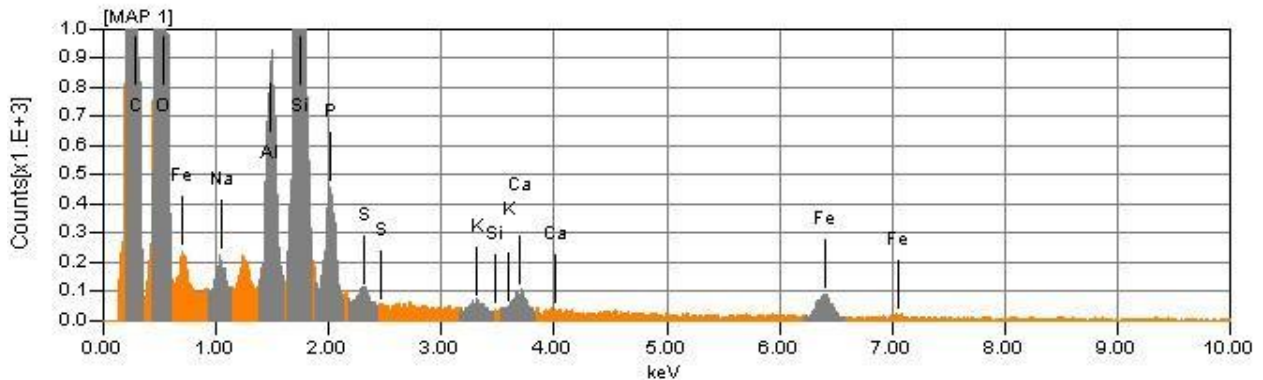


Liite 1-21: Värrikallio näyte #3-9. Originaalikuva. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.

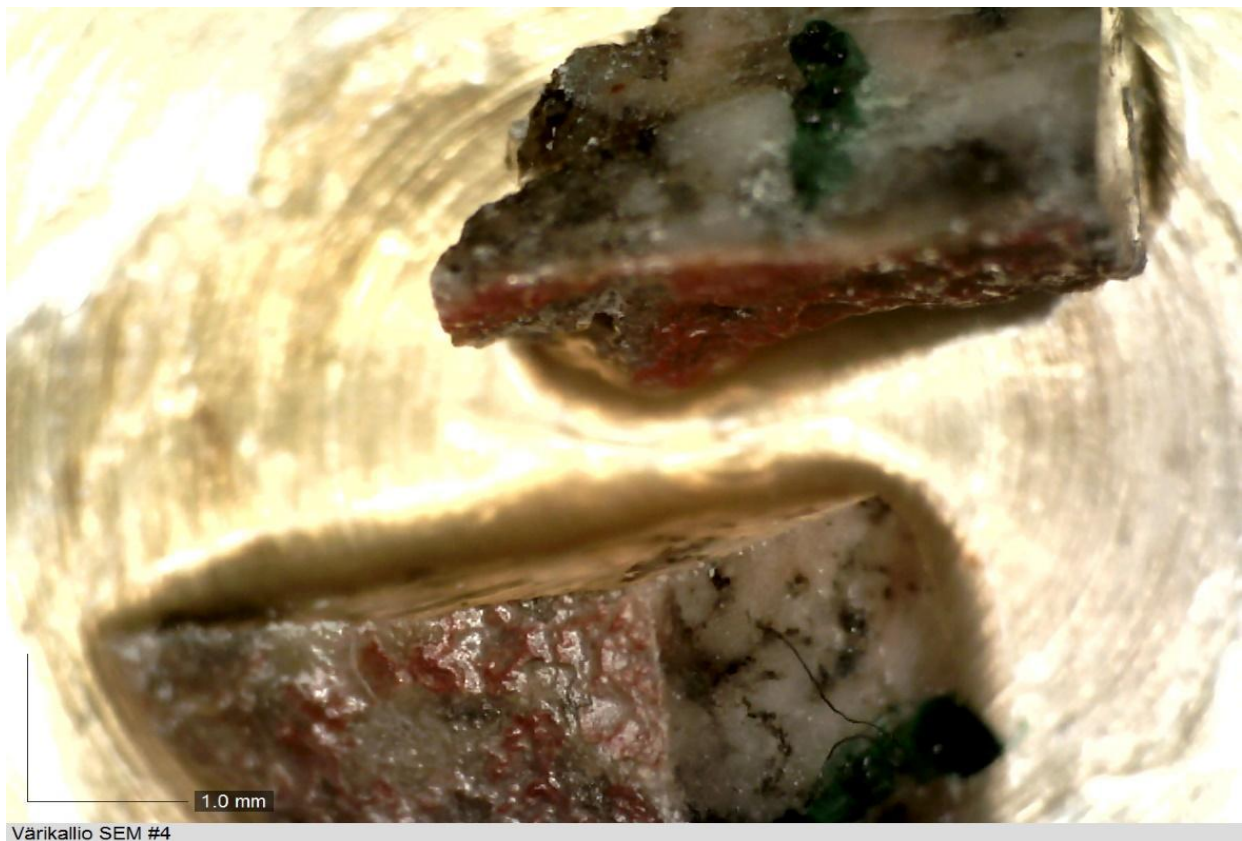


Liite 1-22: Värikallio näyte #3-10. Originaalikuva. Maalipinta katsojaan päin. Kuvannut Uine Kailamäki.

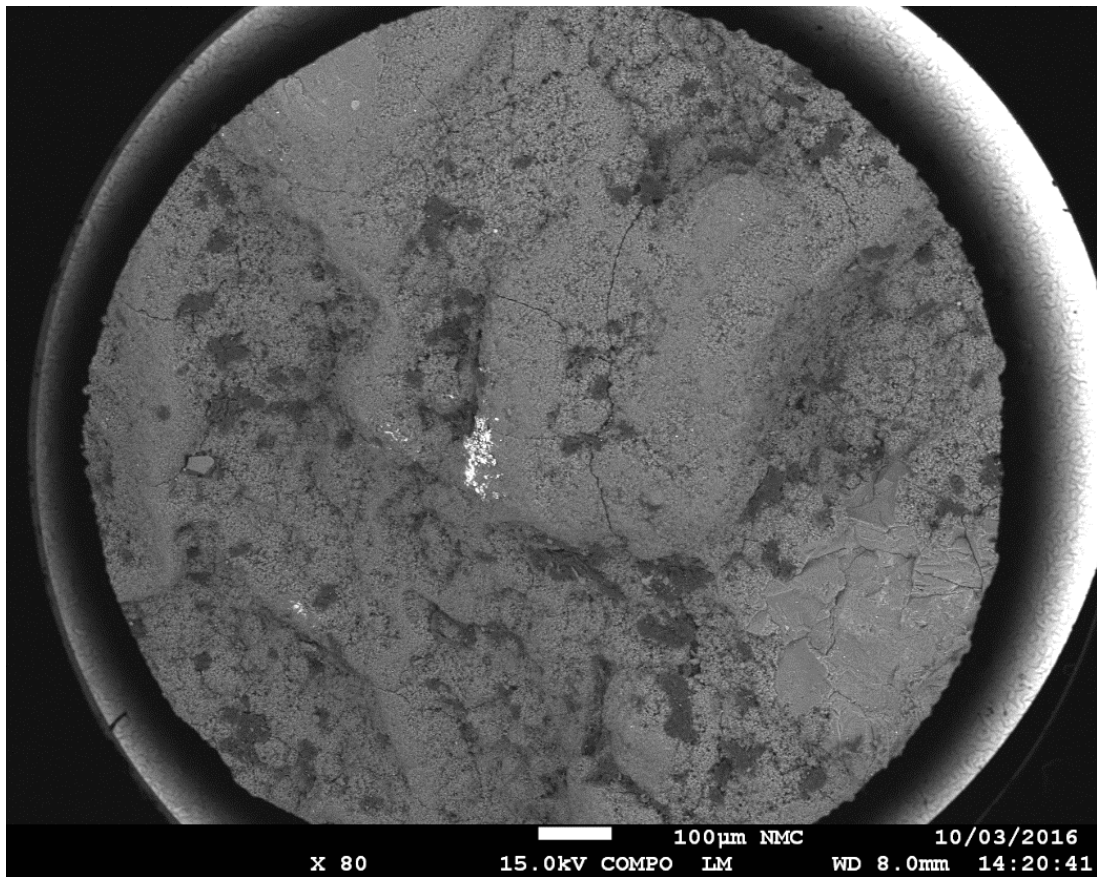
Liite 2: SEM-kuvia.



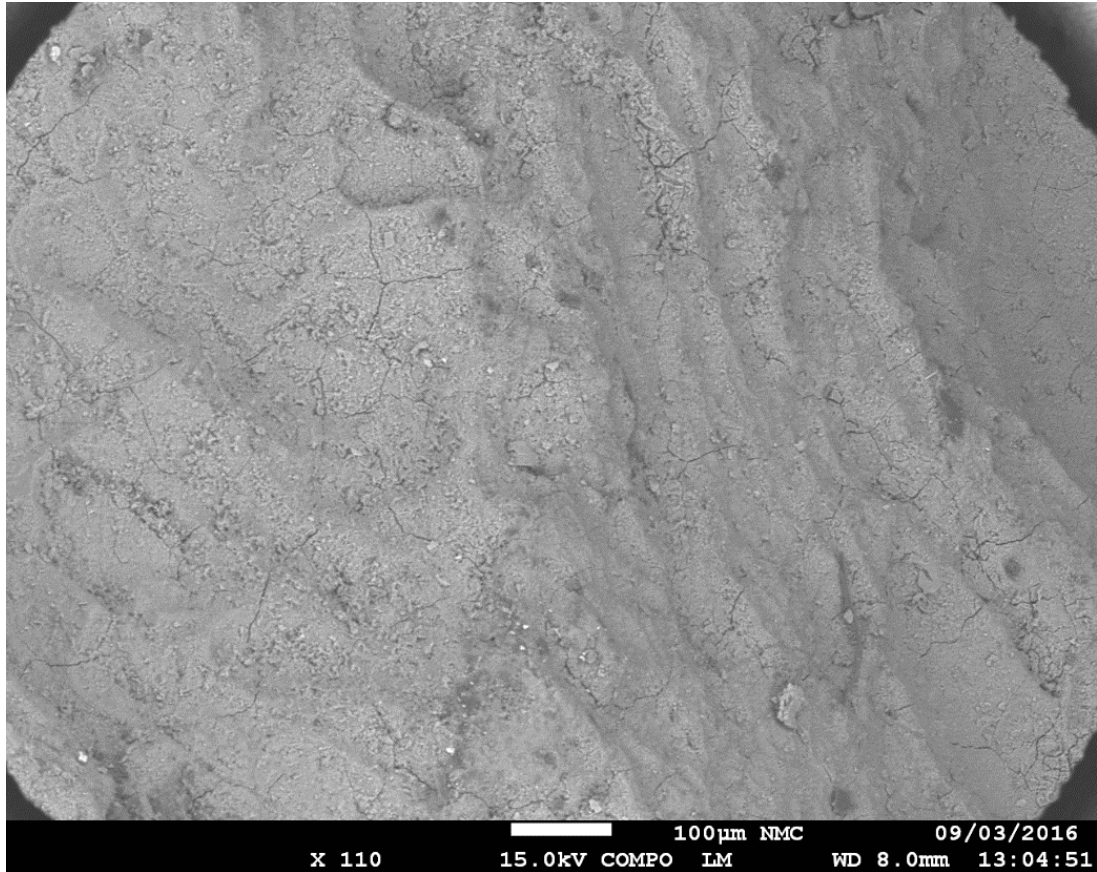
Liite 2-1: Alkuaineanalyysissä näkyvä korkea hiilipitoisuus on todennäköisesti ainakin osin kiinnittämiseen käytetystä hiilitahnasta ja kontaminaatiosta johtuvaa. Rauta erottuu vain heikosti. Lähteenä Krista Vajanto.



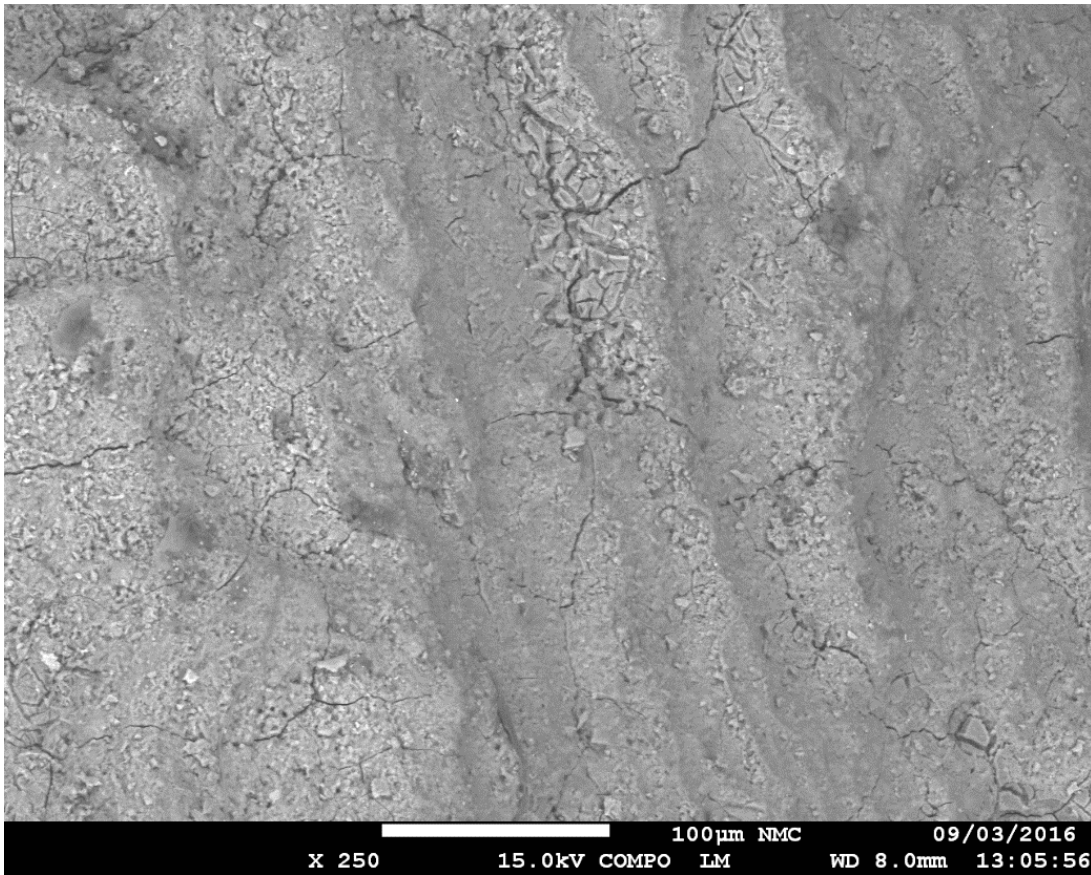
Liite 2-2: Värikallio (#3) SEM3 ja SEM4-alinäytteet. Samalla napilla dremelillä halkaistun alinäytteen puolikkaat, toisesta esillä analyysia varten pintarakenne (SEM4, alla) ja toisesta leikkauspinta (SEM3, yllä). Vihreät jäljet ovat merkkauksia. Mikroskooppikuva. Kuvannut Uine Kailamäki.



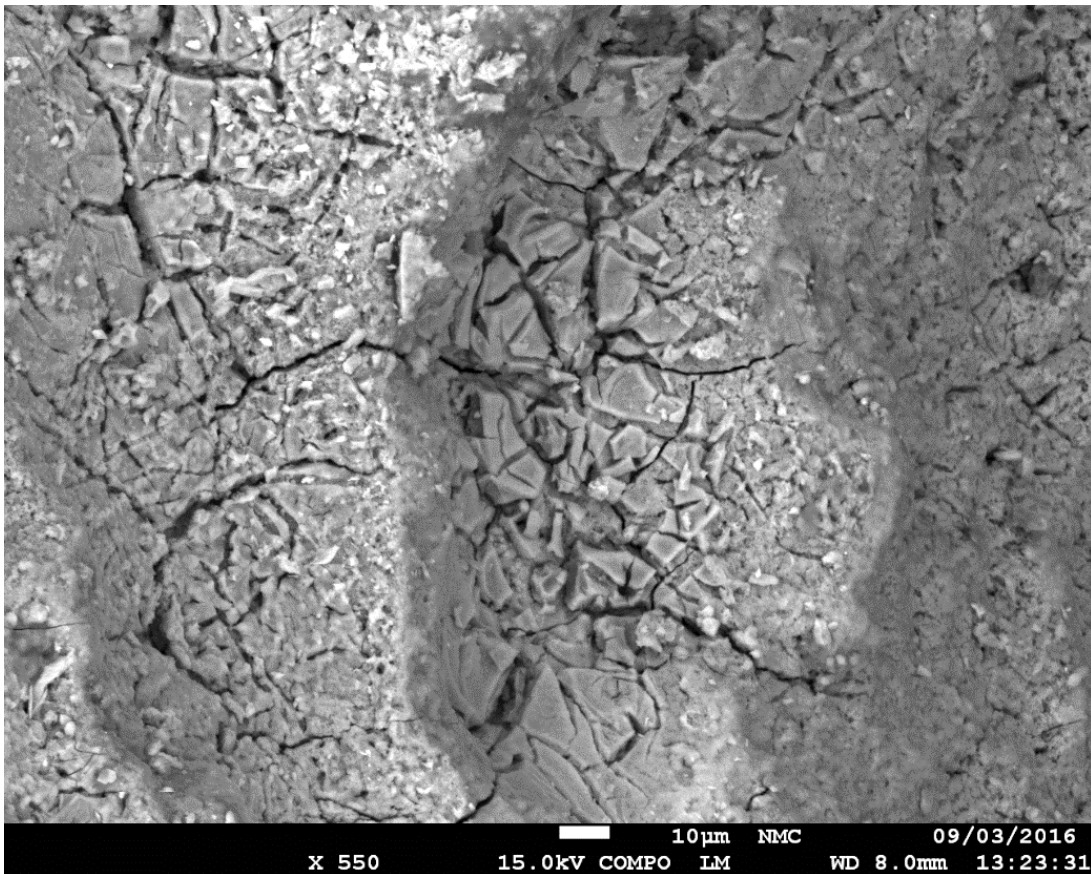
Liite 2-3: Värikallio 4. Silauksen pintarakenne. Kuvannut Krista Vajanto.



Liite 2-4: Värikallio 4. Silauksen pintarakenne. Kuvannut Krista Vajanto.



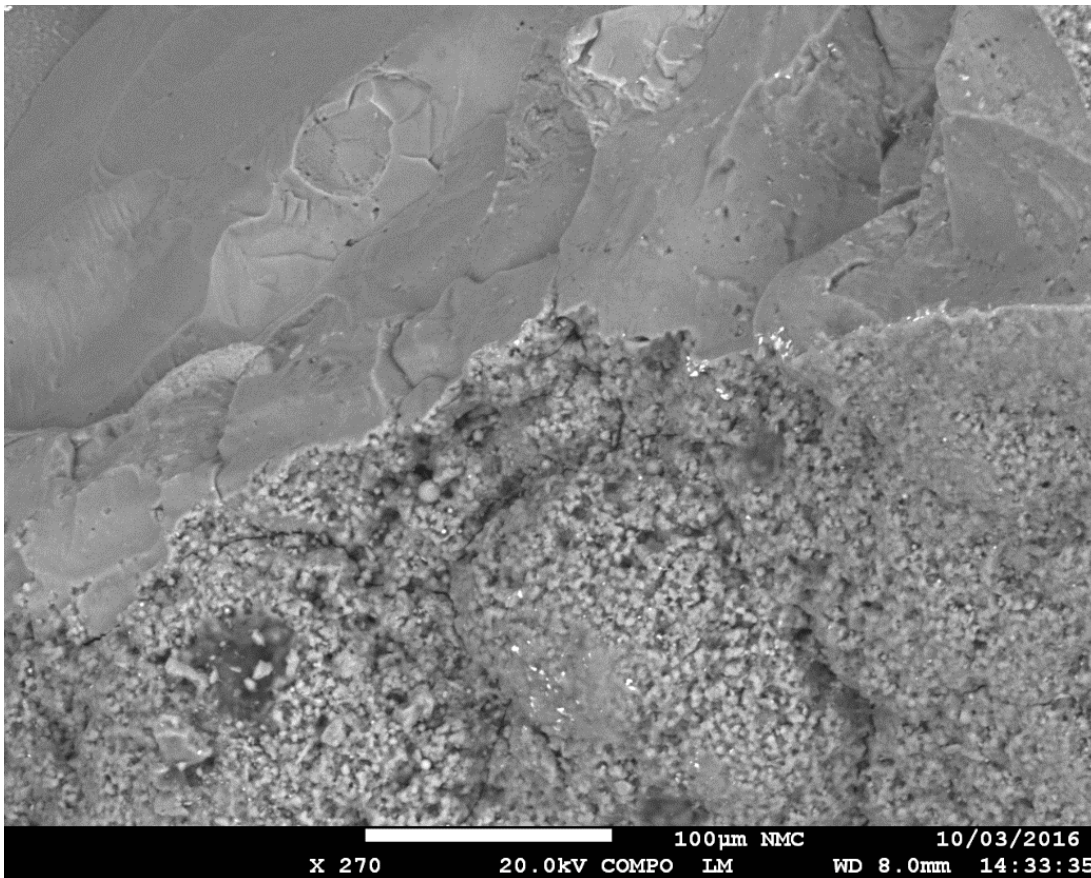
Liite 2-5: Värikallio 4. Silauksen pintarakenne. Kuvannut Krista Vajanto.



Liite 2-6: Värikallio 4. Silauksen pintarakenne. Halkeillut alue. Kuvannut Krista Vajanto.

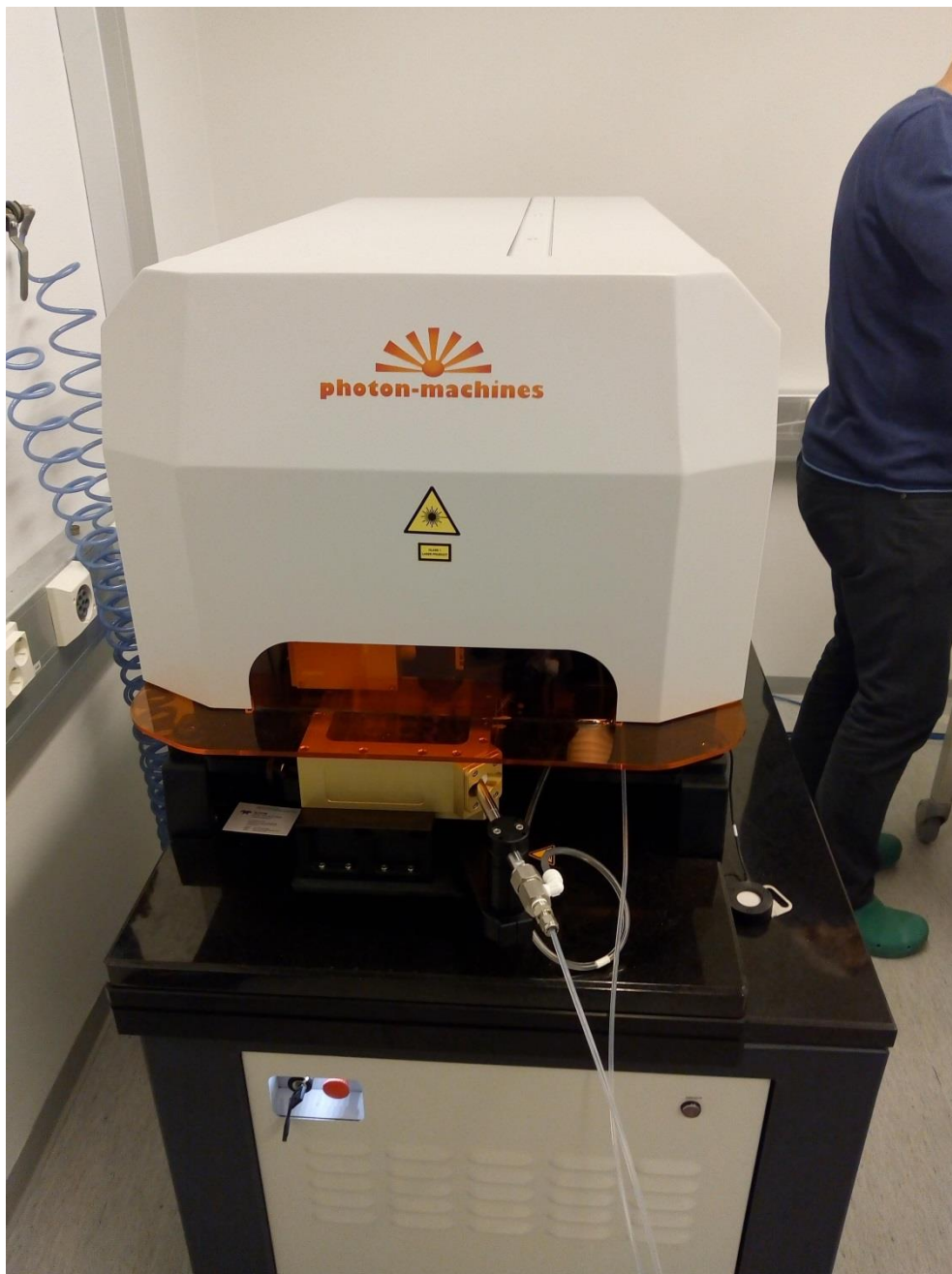


Liite 2-7: Syrjäsalmi. Silauksen pintarakenne. Kuvannut Krista Vajanto.

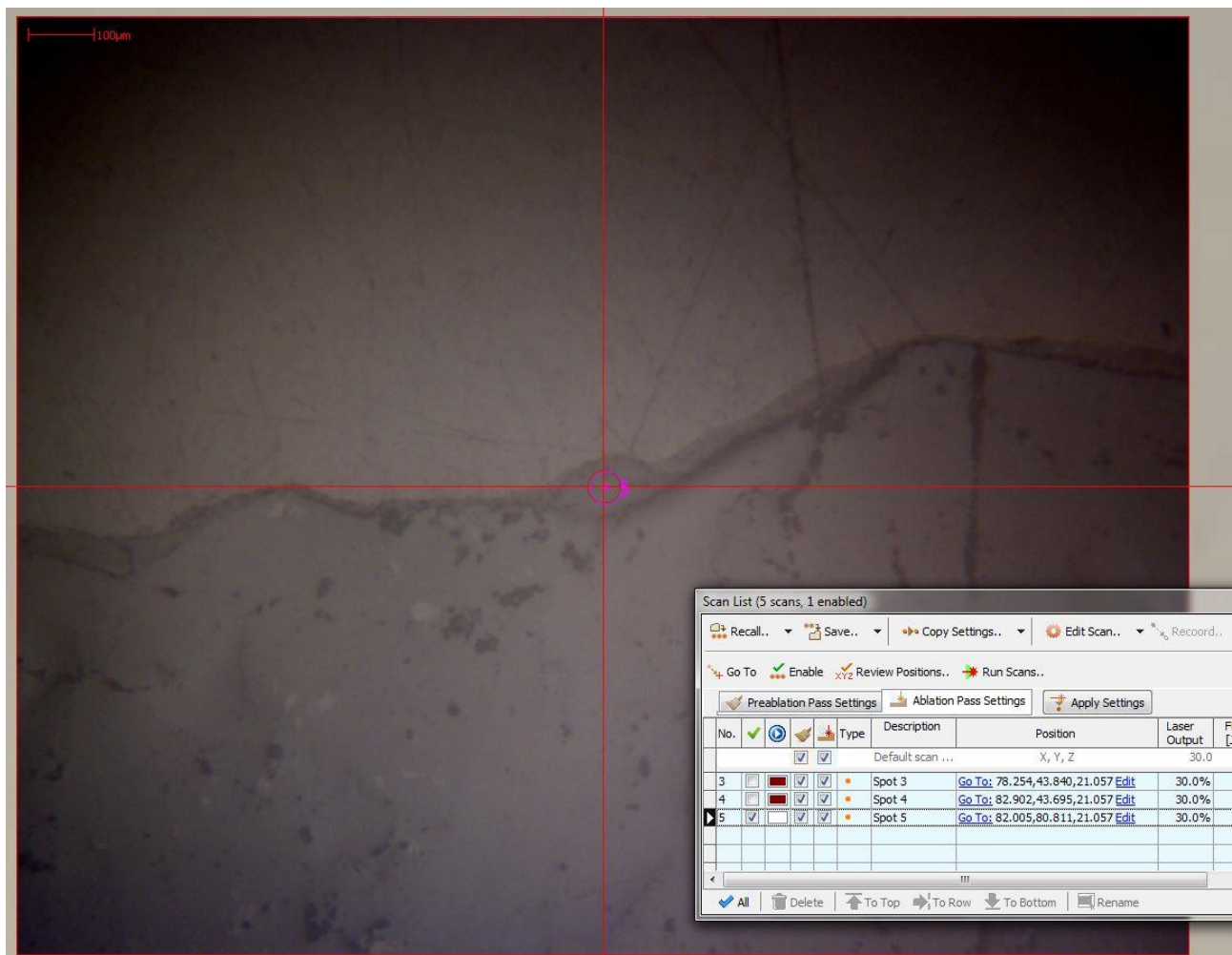


Liite 2-8: Syrjäsalmi. Silauksen pintarakenne. Kuvannut Krista Vajanto.

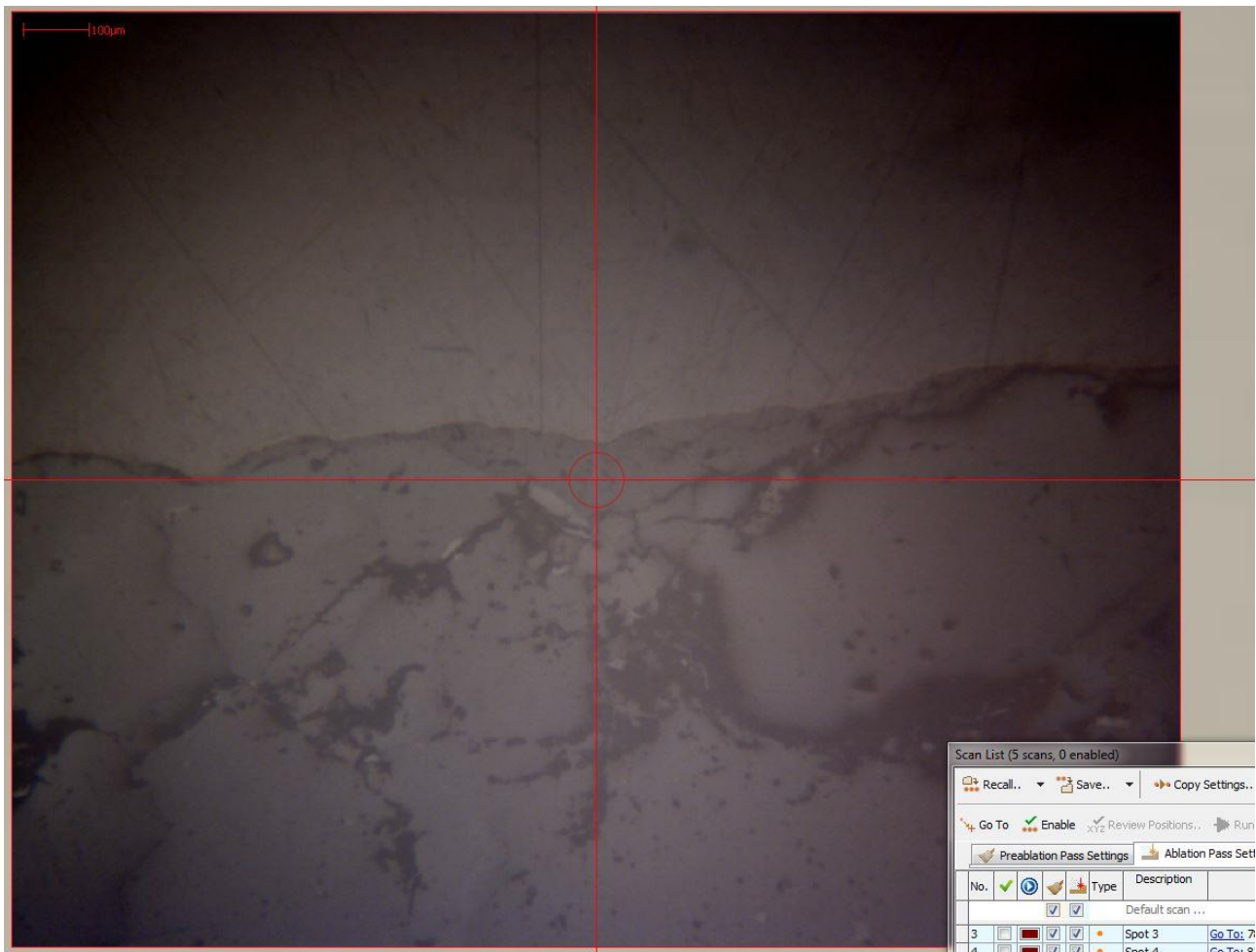
Liite 3: LA-SC-ICP-MS-kuvia.



Liite 3-1: Analyysilaitteistoa. Kuvannut Uine Kailamäki.



Liite 3-2: Värikallio, näyte 3_1, näytteenottokohta 1. Näkymä Chromium 2.3 ohjelmassa. Laser kohdistettu poikkileikkauksen silikakalvoon. Lasersäteen halkaisija 50 µm. Kuvannut Lahaye Yann.



Liite 3-3: Värikallio, näyte 3_1, näytteenotto kohta 2. Näkymä Chromium 2.3 ohjelmassa. Laser kohdistettu poikkileikkauksen silikakalvoon. Lasersäteen halkaisija 85 μm. Kuvannut Lahaye Yann.